

**LASERSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
VON ELEMENTAREN FLUORREAKTIONEN**

**BEITRÄGE ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK
IN DER GASPHASE UND AN OBERFLÄCHEN**

KURT WAGEMANN

Disbui. München

1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Laserspektroskopische Untersuchungen
von elementaren Fluorreaktionen
Beiträge zur chemischen Dynamik in der Gasphase und an Oberflächen**

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Kurt Wagemann
aus München
am 28. 2. 1989

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. K. L. Kompa

2. Prof. Dr. J. Küppers

Tag der mündlichen Prüfung:

9. 6. 1989

INHALTSVERZEICHNIS

1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Der Einfluß der Stoßenergie auf die Dynamik der Reaktion $F + CF_3I$</u>	4
2.1. Einführung	4
2.2. Methoden	6
2.2.1. Laserinduzierte Fluoreszenz	6
2.2.2. Molekularstrahlen	9
2.3. Experimentelles	13
2.3.1. Laser, optische Komponenten und Signalverarbeitung	13
2.3.2. Vakuumapparatur und Strahlquellen	16
2.4. Ergebnisse	21
2.5. Interpretation	28
2.6. Zusammenfassung	36
3. <u>Die Reaktion von F-Atomen mit adsorbiertem Jod auf einer LiF(001)- Oberfläche</u>	38
3.1. Einführung	38
3.2. Experimentelles	40
3.3. Ergebnisse und Interpretation	44
3.3.1. Die Reaktion von F-Atomen mit kondensierten Jodsichten	44
3.3.2. Die Reaktion von Fluoratomen mit adsorbiertem Jod unter sta- tionären Bedingungen	49
3.3.2.1. Der Nachweis der oberflächeninduzierten Bildung von IF im Schwingungsgrundzustand	49

3.3.2.2. Die interne Zustandsverteilung des an der Oberfläche reaktiv gebildeten IF	55
3.3.2.3. Die Abhängigkeit der Bildung von IF ($v=0$) in der Reaktion $F+I_{2,ad}$ von den Reaktandenflüssen	63
3.3.3. Eine starke oberflächeninduzierte Chemilumineszenz im Jod/Fluor-System	70
3.4. Zusammenfassung	79
4. <u>Die Bedeutung der Oberflächenprozesse für eine Neuinterpretation der Dynamik von Interhalogengasphasenreaktionen</u>	82
4.1. Einführung	82
4.2. Das Mysterium der Herkunft der überhöhten Population von IF($v=0$)	82
4.2.1. Die Bestimmung des realen Anteils der Gasphasenreaktion in den Systemen $F+I_2$, IBr und ICl	85
4.2.2. Neuinterpretation der Gasphasendynamik von $F+IX$	88
4.2.2.1. Die Reaktion $F+I_2$	88
4.2.2.2. Die Systeme $F+ICl$ und $F+IBr$	93
4.3. Die Gasphasenreaktion $F+I_2F \rightarrow IF(B)+IF(X)$ - Folge der oberflächenstabilisierten Bildung von I_2F	98
4.4. Schlußfolgerungen	103

5. <u>Die Dynamik der Ätzreaktion von Fluor mit Kupfer</u>	105
5.1. Einführung	105
5.2. Experimentelles	107
5.2.1. Lasersystem und optische Komponenten	107
5.2.2. Probenheizung und Substrate	110
5.2.3. Atom- bzw. Molekularstrahlquellen	111
5.3. Ergebnisse und Interpretation	112
5.3.1. Änderungen der Oberflächenmorphologie	112
5.3.2. Spektroskopische Identifizierung von CuF als Produkt der Ätzreaktion	114
5.3.3. Kinetische Informationen über die Bildung von CuF in der Reak- tion von Fluor mit Cu-Oberflächen	119
5.3.4. Dynamische Informationen über das Kupfer/Fluor-System	130
5.3.4.1. Die Vibrationsverteilung des Produktes CuF	131
5.3.4.2. Über die Rotationsverteilung des Produktes CuF im Schwin- gungsgrundzustand	137
5.3.4.3. Translationseffekte des Produktes CuF	144
5.4. Zusammenfassung	147
5.5. Ausblick	148
6. <u>Zusammenfassung</u>	150
7. <u>Literaturverzeichnis</u>	153

1. Einleitung

Mit den modernen Methoden der Laserspektroskopie ist es heute möglich, Moleküle auf ihre interne Zustandsverteilung auch dann zu untersuchen, wenn sie nur in sehr geringen Dichten vorliegen. Dadurch lassen sich Fragen nach der Dynamik, d. h. nach den molekularen Mechanismen physikalischer und chemischer Prozesse beantworten. Dies beinhaltet sowohl das Studium von innermolekularen Vorgängen als auch von Stößen zwischen Molekülen und ebenso von Stößen von Molekülen mit Oberflächen. Gleichfalls zu diesem Gebiet gehört die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Photonen und Molekülen. Diese Wechselwirkung stellt sowohl ein Mittel dar, um Prozesse einzuleiten, als auch um diese zu beobachten [1].

Wenn die Aufklärung der Dynamik chemischer Reaktionen das Ziel darstellt, wie es der Titel der vorgelegten Arbeit beinhaltet, so läßt es sich nicht unter den konventionellen Bedingungen der Reaktionskinetik erreichen, bei denen ein thermisches Gleichgewicht vorliegt. Thermisches Gleichgewicht verlangt nämlich, daß Relaxationsprozesse durch Stöße so schnell sind, daß isotherme Bedingungen aufrechterhalten bleiben. Das heißt aber zugleich, daß die mikroskopische Information über die einzelnen molekularen Schritte verlorengeht [2]. Untersuchungen dazu machen es demnach nötig, daß zwischen dem molekularen Prozeß und dem Abfragen der Zustandsverteilung des Produktes kein weiterer Stoß erfolgt.

Diese Forderung nach Einzelstoßbedingungen läßt sich heute durch zwei prinzipiell verschiedene experimentelle Vorgehensweisen erreichen:

- Durch einen kurzen Laserpuls wird einer der Reaktanden erzeugt und das Produkt der anschließend ablaufenden Reaktion mit einem zweiten Laserpuls untersucht. Sofern die in dem zeitlichen Abstand zwischen den beiden Pulsen zurückgelegte Wegstrecke die mittlere freie Weglänge bei den gewählten Druckbedingungen nicht überschreitet, kann man davon ausgehen, daß sich die erhaltene Information tatsächlich auf den isolierten Prozeß bezieht.
- Der Einsatz von Molekularstrahlen stellt die zweite Möglichkeit dar. Nach

der Expansion aus einer Düse ins Vakuum finden zwischen den Teilchen des Strahles keine Stöße mehr statt. Es lassen sich demnach die isolierten Moleküle selbst untersuchen, oder aber ihnen werden in definierter Weise Stoßpartner angeboten. Die Produkte der einzelnen Stöße können dann zustandsspezifisch nachgewiesen werden.

Beiden Methoden gemeinsam ist, daß sich zusätzlich zumindest einer der Reaktanden in einem bestimmten Zustand präparieren läßt, bevor der eigentliche Prozeß abläuft. Es ist daher auf diese Weise prinzipiell möglich, das in der Forschung auf dem Gebiet der chemischen Dynamik angestrebte Idealexperiment zu verwirklichen, den Weg von Reaktanden in genau definierten Ausgangszuständen zu Produkten in spezifischen Quantenzuständen zu verfolgen.

Die Kombination aus Laser und Molekularstrahlen ist eine ideale Anordnung für die Untersuchung der Dynamik sehr unterschiedlicher Prozesse:

1. Prozesse, die innerhalb isolierter Moleküle ablaufen. Der Laser dient dazu, diese in bestimmten Zuständen zu präparieren und dann die Umverteilung und Abgabe der zugeführten Energie zu beobachten. Der Strahlungszersfall elektronisch angeregter Moleküle oder die Multiphotonendissoziation von Molekülen stellen hierfür Beispiele dar [1].
2. Prozesse, die beim Stoß der Moleküle mit den Teilchen eines zweiten Strahles auftreten. Der Laser kann sowohl dazu dienen, die Moleküle vor dem Stoß in einem definierten Zustand zu präparieren oder aber nachher auf ihre interne Zustandsverteilung zu untersuchen. In eine Vielzahl von Radikalreaktionen, bei denen zweiatomige Radikale freigesetzt werden, konnte auf diese Weise Einblick gewonnen werden [3].
3. Prozesse, die bei der Wechselwirkung zwischen Molekülen und den Oberflächen von Festkörpern ablaufen. Wiederum kann der Laser dazu dienen, Moleküle in einen bestimmten Quantenzustand anzuregen, oder aber die Teilchen nach der Streuung zu analysieren [4-8].
4. Reaktive Prozesse, die an Oberflächen ablaufen. Hier dient der Molekularstrahl dazu, die Reaktionspartner der Oberfläche anzubieten; die Produkte werden nach der Desorption mittels des Lasers untersucht [6-8].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde sowohl in Reaktionen, die in der Gas-

phase, als auch in solche, die an Oberflächen ablaufen mit der Kombination aus laserinduzierter Fluoreszenz und Molekularstrahlen Einblick gewonnen:

- In Kap. 2. wird die Reaktion $F + CF_3I \longrightarrow IF + CF_3$ näher untersucht, die in der Gasphase über einen langlebigen Komplex abläuft. Im Gegensatz zur Reaktion $F + I_2 \longrightarrow IF + I$, bei der eine hohe Schwingungsanregung des Produktes Jodmonofluorid gefunden wurde, tritt hier eine statistische Energieverteilung auf. Durch die Bestimmung der internen Zustandsverteilung des einen Reaktionsproduktes IF läßt sich ein Bild machen von der Energieaufteilung zwischen beiden Produkten in Abhängigkeit von der Stoßenergie.
- Ist es nun auch möglich das gleiche Produkt IF in der Gasphase nachzuweisen, wenn Jod an einer Oberfläche adsorbiert ist? Wenn dies der Fall ist, wirkt dann die Oberfläche ähnlich wie der Rest CF_3 in der obigen Reaktion $F + CF_3I$ und stellt ein Wärmebad dar für die freiwerdende Energie, oder lassen sich wie für die Gasphasenreaktion hochangeregte Produkte nachweisen? In Kap. 3. werden Antworten auf beide Fragen für die Reaktion $F + I_{2,ad}$ gegeben; zugleich wurde eine in diesem System parallel dazu ablaufende chemilumineszente Reaktion gefunden und der Mechanismus aufgeklärt.
- Die Teilchen eines Strahles können nicht nur mit Adsorbaten, sondern ebenso mit den Bausteinen der Oberfläche selbst reagieren. Eine solche Ätzreaktion konnte am Beispiel des Kupfer/Fluor-Systems durch die zustandsspezifische Untersuchung des Produktes CuF erstmals in seiner Dynamik untersucht werden. Die Ergebnisse werden in Kap. 5. vorgestellt.
- Viele in der Natur stattfindende Prozesse sind Ergebnis einer Vielzahl gleichzeitig ablaufender Elementarreaktionen. Es sollte möglich sein, aufgrund des Wissens über das dynamische Verhalten einzelner elementarer Schritte eine vollständige Beschreibung solcher komplexer Reaktionssysteme zu erhalten. Die in Kap. 3. dargestellten Ergebnisse über das heterogene Reaktionssystem Jod/Fluor sind geeignet, diesem weitgesteckten Ziel der Reaktionsdynamik für ein spezielles System näherzukommen, das auch von Interesse in Hinblick auf einen chemisch gepumpten Laser im Sichtbaren ist. Darauf wird in Kap. 4. näher eingegangen.

2. Der Einfluß der Stoßenergie auf die Dynamik der Reaktion $F + CF_3I$

2.1. EINFÜHRUNG

Eine der Kernfragen der chemischen Dynamik zielt darauf ab, wie sich die im Zuge einer Reaktion freigesetzte Energie auf die verschiedenen Zustände der Produkte verteilt und wie sich diese Befunde mit den Eigenschaften der Potentialhyperfläche in Verbindung setzen lassen [1].

Insbesondere aufgrund der Arbeiten von Polanyi und Mitarbeitern mit den Methoden der IR-Chemilumineszenz zeigte sich, daß sich Reaktionen vom Typ $A+BC \longrightarrow AB+C$ in zwei Klassen unterteilen lassen [9]: Endotherme Reaktionen besitzen im allgemeinen eine späte Barriere, d. h. das Maximum der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges, also des Weges geringster Energie, liegt in einem Bereich, in dem sich A und BC bereits stark angenähert haben. Die Energiefreisetzung erfolgt, während sich C von AB entfernt. Für die Überwindung der Schwelle erweist sich Vibrationsanregung der Reaktanden als wesentlich effektiver als Translationsanregung. Abweichungen wurden nur bei hohen Stoßenergien deutlich über der Schwelle gefunden [10].

In exothermen Reaktionen dagegen liegt im allgemeinen eine frühe Barriere, also während der Annäherung von A an BC, vor. Experimentelle Ergebnisse ebenso wie Trajektorienrechnungen auf solchen Potentialhyperflächen zeigen, daß hier ein erheblicher Anteil der Gesamtexergizität der Reaktion in Schwingungsanregung der Produkte umgesetzt wird. Wird dem System zusätzliche Energie zugeführt, und zwar über den Betrag hinaus, der nötig ist, um die Barriere zu überwinden, so zeigt sich, daß Vibrationsanregung der Reaktanden in Vibrationsanregung der Produkte überführt wird. Bei Erhöhung der Translationsenergie der Reaktanden findet sich ein höherer Anteil in Produkttranslation und Produktrotation:

$$\Delta V \longrightarrow \Delta V'$$

$$\Delta T \longrightarrow \Delta T' + \Delta R' \quad [9]$$

Diese "Polanyi"-Regeln gelten für direkte Reaktionen, bei denen die Lebensdauer des Stoßkomplexes weniger als 10^{-12} s beträgt, also weniger als die typische Dauer einer Rotationsperiode dieses Komplexes. Dieser Fall tritt vor allem auf, wenn nur

wenige Atome an diesem Komplex beteiligt sind, er also nur eine geringe Zahl von internen Freiheitsgraden aufweist, auf die sich die Energie verteilen kann. Die Energieverteilung auf die Produkte ist hier hochspezifisch, die verschiedenen internen Zustände werden nicht statistisch besetzt. In einer Reihe von Fällen liegen Inversionen vor, wodurch diese Reaktionen als Pumpreaktionen für chemische Laser in Frage kommen [11].

Übersteigt die Lebensdauer des Stoßkomplexes den oben genannten kritischen Wert, so liegt eine indirekte Reaktion vor. Vertreter dieser Klasse von Elementarreaktionen finden sich bei der Rekombination von großen Radikalen oder bei der Reaktion von Atomen mit großen Molekülen, wobei hier bereits eine CH_3 -Gruppe als groß aufzufassen ist [1]. Eine solche Reaktion läßt sich in zwei Schritte untergliedern: Zunächst erfolgt eine bimolekulare Bildung des Komplexes, der dann in einem unimolekularen Prozeß zerfällt. Man spricht hier auch infolgedessen von einem unimolekularen Zerfall nach chemischer Aktivierung in Unterscheidung z. B. von einer Aktivierung durch Photonen [12]. Die Energieverteilung ist häufig nicht spezifisch, sie läßt sich im allgemeinen durch eine statistische Verteilung beschreiben.

Die Lebensdauer eines solchen Komplexes hängt sowohl von den daran beteiligten Atomen als auch von dessen Energieinhalt ab. Prinzipiell kann eine Erhöhung der Stoßenergie der Reaktanden eine komplexe Reaktion in eine direkte überführen [1]. Über eine sich daraus ergebende Änderung der internen Energieverteilung der Produkte liegen kaum Erkenntnisse vor, da eine zustandsspezifische Untersuchung aufgrund der im allgemeinen geringen Querschnitte komplexer Reaktionen schwierig ist. Eine Ausnahme stellt hier die Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I} \longrightarrow \text{IF} + \text{CF}_3$ dar, die mit einem nahezu gaskinetischen Reaktionsquerschnitt abläuft [13]. Das Produkt Jodmonofluorid ist der Untersuchung mittels laserinduzierter Fluoreszenz zugänglich und die Translationsenergie der Fluoratome läßt sich im Atomstrahl variieren.

Im folgenden werden die verwendeten Methoden erläutert und die experimentelle Realisierung dieser Untersuchung beschrieben. Die Ergebnisse werden mit den Daten anderer Arbeiten verglichen und für diesen Typ einer komplexen Reaktion ein verallgemeinertes Schema der Dynamik präsentiert.

2.2. METHODEN

2.2.1. LASERINDUZIERTE FLUORESCENZ

Um die Besetzung der Quantenzustände von Molekülen bei niedrigen Dichten bestimmen zu können, stehen heute zwei Methoden zur Verfügung: die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) und die resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI). Die in dieser Arbeit verwendete Methode der LIF wurde erstmals 1972 von Zare et al. zur Untersuchung der Produkte chemischer Reaktionen eingesetzt [14]. Das Prinzip ist in Abb. 2.1 am Beispiel des Moleküls Jodmonofluorid (IF) dargestellt, das als Produkt einer Reihe von hier untersuchten Reaktionen entsteht.

Für den zustandsspezifischen Nachweis der Produktmoleküle werden diese mittels des Lasers in einen angeregten Zustand gebracht. Die von hier erfolgende Fluoreszenz wird integral gemessen und ist ein Maß für die Besetzung im rovibronischen Grundzustand. Durch Verändern der Wellenlänge des Lasers können der Reihe nach Übergänge angeregt werden, die zu verschiedenen internen Zuständen des Moleküls gehören.

Wie aus Abb. 2.1 ersichtlich, muß das zu untersuchende Molekül als Grundvoraussetzung einen stabilen elektronischen Zustand aufweisen. Um die nötige Empfindlichkeit zu erreichen, ist zudem eine hohe Fluoreszenzausbeute nötig, was bedeutet, daß insbesondere keine Prädissoziationsprozesse im oberen Zustand ablaufen sollten. Zudem sollte die strahlende Lebensdauer gering sein, so daß die Fluoreszenz stattfindet, bevor das angeregte Molekül die Detektionszone verlassen hat. Als Grenzwert kann eine Lebensdauer von etwa $1 \mu\text{s}$ angenommen werden. Außerdem muß der verwendete Übergang in einem Wellenlängenbereich liegen, in dem ein durchstimmbares Lasersystem für die Anregung vorhanden ist und die Fluoreszenz durch die Kombination aus Photomultiplier und Photonen zählen empfindlich erfaßt werden kann.

Im Falle von IF steht der $B(^3\Pi_{O+}) \rightarrow X(^1\Sigma^+)$ -Übergang zur Verfügung, der auch in den anderen zweiatomigen Halogenen und Interhalogenen beobachtet wurde [15]. Zwar handelt es sich um einen Singulett-Triplett-Übergang, jedoch ist aufgrund der starken Spin-Bahnpkopplung (Hundscher Kopplungsfall c) das Übergangsverbot aufgehoben [16]. Die für eine Populationsanalyse bis zum 20. Schwingungszustand benötigten Banden erstrecken sich von 470 nm bis

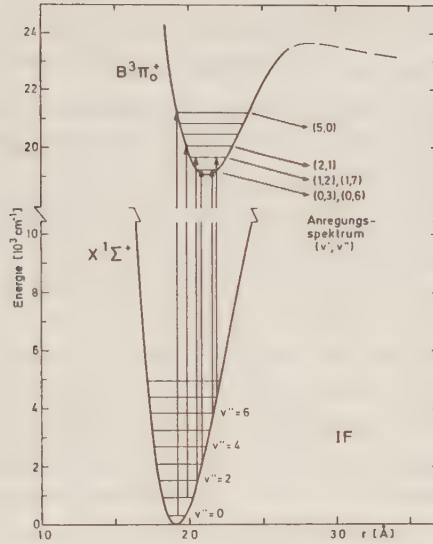


Abb. 2.1: Das Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz am Beispiel des Moleküls IF

850 nm.

Wird eine einzelne Bande (v', v'') angeregt, wobei v'' die Schwingungsquantenzahl im elektronischen Grundzustand und v' diejenige im angeregten Zustand bezeichnet, so gilt für die Fluoreszenzstärke bei Vernachlässigung der Rotationsstruktur:

$$I_{v',v''} = \gamma \cdot \{N(v'') \cdot P(\nu_{v',v''}) \cdot q_{v',v''} \cdot |R_e(v', v'')|^2\} \cdot \left\{ \sum_M \nu_{v',v}^3 \cdot q_{v',v} \cdot |R_e(v', v)|^2 \cdot \epsilon(\nu_{v',v}) \right\} \quad (2.1)$$

γ = Proportionalitätskonstante

$N(v'')$ = relative Besetzungsdichte von v''

P = Laserleistung

$\nu_{v',v''}$ = Bandenursprungsfrequenz

$q_{v',v''}$ = Franck-Condon-Faktor

$R_e(v', v'')$ = elektronisches Übergangsmoment

ϵ = Quantenausbeute des Fluoreszenzdetektors

In Gl. 2.1 beschreibt der erste Term den Absorptionsprozeß und der zweite den Emissionsvorgang. Franck-Condon-Faktor und elektronisches Übergangsmoment lassen sich zu einer Übergangswahrscheinlichkeit $|R_{(v',v)}|_{eff}^2$ zusammenfassen. Dann entspricht diese Formel der von Zare et al. angegebenen Beziehung [17]. Die Summe über alle Fluoreszenzkanäle hängt nur von v' ab. Zieht man sie mit der Übergangswahrscheinlichkeit zusammen, so ergibt sich ein effektiver Intensitätsfaktor:

$$|R_{(v',v)}|_{eff}^2 = |R_{(v',v)}|^2 \cdot \sum_v \nu_{v',v}^3 \cdot |R_{(v',v)}|^2 \cdot \epsilon(\nu_{v',v}) \quad (2.2)$$

Die interessierende relative Besetzungsdichte $N(v'')$ berechnet sich folglich gemäß :

$$N(v'') \sim \frac{I_{v',v''}}{P(\nu_{v',v''}) \cdot |R_{(v',v)}|_{eff}^2} \quad (2.3)$$

Die gemessene Signalintensität ist demnach durch die Laserleistung und den effektiven Intensitätsfaktor zu dividieren, für den im Fall von IF tabellierte Werte von Trautmann vorliegen [18]. In guter Näherung kann als Maß für die Signalintensität statt der Summation über alle Rotationszustände die Intensität der Bandenköpfe genommen werden [19]. Voraussetzung für die Analyse gemäß Gl. 2.3 ist, daß durch die Laseranregung die Besetzung im Grundzustand nicht deutlich verändert wird. Es dürfen also keine Sättigungseffekte auftreten; dies ist durch Variation der Laserleistung zu überprüfen.

Für die Beschreibung der Fluoreszenzintensitäten einzelner Rotationslinien gehen in die obigen Gleichungen zusätzlich die Linienstärken bzw. Hönl-London-Faktoren $S_{J',J''}$ sowie die Entartung des Grundzustandsniveaus ein. Die Hönl-London-Faktoren $S_{J+1,J}$ und $S_{J-1,J}$ sind mit $J+1$ bzw. $J-1$ anzusetzen [16]. Zur Berechnung der Linienpositionen werden die von Trickl und Wanner bestimmten Werte für die Molekülkonstanten verwendet [20].

Aufgrund einer Konvention werden Größen, die aus einem Streuprozeß hervorgehen, mit einem einfach gestrichenen Symbol angegeben. Entgegen der oben

verwendeten spektroskopischen Notation werden daher im folgenden Besetzungsdichten der Produktvibrationsniveaus (im X-Zustand) mit $N'(v)$ und detaillierte Geschwindigkeitskonstanten mit $k'(v)$ bezeichnet.

Das Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz konnte inzwischen an einer Reihe zweiatomiger ebenso wie mehratomiger Teilchen demonstriert werden [21]. Anwendung findet die Methode auch zum Nachweis intermediärer Spezies in komplexen Reaktionssystemen sowie zur Bestimmung von deren räumlichen Verteilung. Solche Messungen werden vor allem an Flammen durchgeführt und liefern Daten für die Modellierung von Verbrennungssystemen [22].

Interessiert man sich jedoch für die Dynamik einzelner Schritte innerhalb solcher komplexer Systeme, so liefert die Methode nur dann aussagekräftige Ergebnisse, sofern unter Einzelstoßbedingungen gearbeitet wird. Eine Möglichkeit dafür stellen Molekularstrahlverfahren dar, die in der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden und auf die daher im folgenden näher eingegangen werden soll. Insbesondere bei Verwendung kontinuierlicher Molekularstrahlen, wie sie für aggressive Gase nötig sind, erweisen sich dann auch Dauerstrichlaser als vorteilhaft im Vergleich zu gepulsten Lasersystemen, da gemittelt über die Zeit eine höhere Zahl von Produktmolekülen angeregt und somit detektiert werden kann.

2.2.2. MOLEKULARSTRAHLEN

Die einfachsten und am besten definierten Molekularstrahlquellen stellen effusive Anordnungen dar. Hier wird den Molekülen erlaubt, durch eine kleine Öffnung aus einem Vorratsbehälter ins Vakuum zu effundieren. Solange die mittlere freie Weglänge (λ) im Behälter groß ist im Vergleich zum Durchmesser (d) der Düse, also während des Ausströmens keine Stöße mehr stattfinden, ist die Strömung molekular und die Geschwindigkeitsverteilung durch die Maxwell-Boltzmann-Gleichung beschreibbar. Die Besetzung der internen Zustände entspricht der Gleichgewichtsverteilung, wie sie durch die Temperatur im Reservoir vorgegeben ist [23]. Eine solche Quelle stellt also eine Anordnung dar, um Moleküle aus einem Reservoir, in dem sie Kollisionen unterworfen sind, in ein Gebiet niederen Druckes zu überführen, wo dies nicht mehr der Fall ist [24].

Die Zahl der pro Zeiteinheit aus der Quelle austretenden Teilchen (N) ist ge-

geben durch [23]:

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} A_S \quad (2.4)$$

mit

n = Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit

$\bar{v}$ = mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in der Quelle

A_S = Fläche der Öffnung

Der Teilchenfluß in einer Entfernung z von der Quelle und in einem Winkel Θ zur Strahlachse läßt sich gemäß Gl. 2.5 berechnen [23]:

$$I(\Theta, l) = \frac{1}{4} \frac{\cos \Theta}{z^2 \pi} n \bar{v} A_S \quad (2.5)$$

Die Vorteile effusiver Quellen liegen darin, daß sie prinzipiell für alle Substanzen einsetzbar sind, sich durch Verwendung von Entladungen bzw. durch thermische Dissoziation in einfacher Weise auch Atomstrahlen erzeugen lassen und sich die Eigenschaften der Strahlen gut vorhersagen lassen. Eine Variation der Translationsenergie der Teilchen ist allerdings nur in beschränktem Umfang durch Heizen der Quelle möglich. Außerdem sind die geringen Dichten, die sich damit erzeugen lassen, von Nachteil [25].

Gerichtete Quellen mit daher größeren Dichten in der Nähe der Strahlachse lassen sich durch Verwendung langer Kanäle mit $l > d$ als Düsen erzielen, und zwar sofern die mittlere freie Weglänge der Teilchen größer ist als die Länge (l) des Kanals [25]. In gekreuzten Molekularstrahlexperimenten finden solche Quellen als Gastargets Verwendung, da sich aufgrund der höheren Dichte des Stoßpartners im Streuzentrum vergleichsweise höhere Produktdichten erzielen lassen.

Noch höhere Strahlintensitäten liegen in Überschallstrahlen vor, die auftreten, wenn die Knudsenzahl $k = \frac{\lambda}{d}$ Werte kleiner als 1 annimmt. Dann finden im Bereich der Düse und flußabwärts, und zwar bis zu einer Entfernung von der Düse, an der der Druck zu gering wird, eine endliche Zahl von Stößen zwischen den Teilchen in Abhängigkeit von dem Produkt aus Druck in der Düse und deren Durchmesser statt. In diesem Bereich liegt keine molekulare Strömung, sondern vielmehr eine hydrodynamische vor [23]. Im Zuge der Expansion wird die ungerichtete thermische Energie im Reservoir in gerichtete Translationsenergie des Strahles umgewandelt.

Da der Gasfluß durch die Düse so schnell ist, daß wenig Energieabgabe an die Düsenwand erfolgt, ist die Expansion adiabatisch. Die Temperatur innerhalb des Strahles läßt sich thermodynamisch berechnen [26]: Die Gesamtenergie des Systems vor und nach der isenthalpen Entspannung setzt sich aus drei Komponenten zusammen, der inneren Energie, der Kompressionsenergie und der Strömungsenergie, assoziiert mit dem gerichteten Massefluß. Letztere ist im Reservoir 0. Da nach der Entspannung die Kompressionsenergie ebenfalls mit 0 angesetzt werden kann, ergibt sich folgende Beziehung zwischen der Enthalpie pro Masseneinheit im Reservoir (h_0) sowie im Strahl (h) und der Strahlgeschwindigkeit u [26]:

$$h_0 = h + \frac{u^2}{2} \quad (2.6)$$

Bei einem idealen Gas gilt für die Differenz ($h_0 - h$):

$$(h_0 - h) = c_p(T_0 - T) = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right)r(T_0 - T) \quad (2.7)$$

mit

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

c_p = Wärmekapazität des Gases bei p =konst

c_v = Wärmekapazität des Gases bei V =konst

r = Gaskonstante pro Masseneinheit

Aus den beiden Gleichungen 2.6 und 2.7 läßt sich unter Verwendung der lokalen Schallgeschwindigkeit a

$$a = (\gamma r T)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

das Verhältnis der Temperaturen im Reservoir und im Strahl berechnen:

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \left(\frac{\gamma - 1}{2}\right)M^2\right)^{-1} \quad (2.9)$$

wobei die Machzahl $M = \frac{u}{a}$ eine wichtige Größe zur Beschreibung von Überschallstrahlen darstellt. Diese Machzahl nimmt mit steigender Entfernung von der Düse zu und erreicht bei einem Abstand von mehreren Düsendurchmessern einen Grenzwert, wenn keine Stöße mehr erfolgen.

Der Grenzwert für die Geschwindigkeit der Teilchen beträgt [24]:

$$u_t = \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{kT_0}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung im Überschallstrahl entspricht der durch Gl. 2.9 gegebenen Strahltemperatur, ist also im Vergleich zu der Verteilung in einer effusiven Quelle stark eingeschnürt [24].

Eine Erklärung für die Temperaturerniedrigung aufgrund der Entspannung in der Düse auf mikroskopischer Basis wurde durch Toennies und Winkelmann [27] gegeben: Den primären Kühlmechanismus stellt eine geometrische Kühlung der Translation dar. Und zwar verbleiben nur die Moleküle während der Expansion in der Nähe der Strahlachse, die eine kleine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu dieser Achse aufweisen. Dies bedeutet, daß mit zunehmendem Abstand von der Düse die "senkrechte Translationstemperatur" in einem Volumenelement in der Nähe der Strahlachse immer geringer wird. Da jedoch im Bereich hinter der Düse Stöße stattfinden, equilibrieren die verschiedenen anderen Freiheitsgrade. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem Bereich ist aber nur endlich, weshalb das Ausmaß der Equilibrierung abhängig ist von der Effizienz der Energieübertragungsprozesse. Es ist bekannt, daß sich deren Querschnitte in folgender Weise verhalten [1]:

$$\sigma_{trans \rightarrow trans} > \sigma_{trans \rightarrow rot} > \sigma_{trans \rightarrow vib}$$

Es zeigt sich, daß die Translationstemperatur der parallelen Geschwindigkeitskomponente derjenigen der senkrechten nahekommt, die Rotationstemperatur etwas hinterherhinkt, sich aber in der Expansion stark abkühlen läßt, die Vibrationsstemperatur jedoch, zumindest bei zweiatomigen Molekülen mit hoher Schwingungskonstante, wenig verändert wird. Eine Equilibrierung der Phasen, also z. B. eine Kondensation des Gases, sofern die Strahltemperatur unter die Verdampfungstemperatur absinkt, ist sehr langsam. Daher tritt die Bildung von Dimeren und Clustern in Dreierstößen nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen auf [24].

Die Methode des "Seedens" erlaubt es, Geschwindigkeiten von Molekülen bzw. Atomen zu erreichen, die die durch Gl. 2.10 gegebenen Werte überschreiten. Dazu erfolgt die Expansion der Teilchen in einem Gemisch mit einem leichten Trägergas (vorzugsweise He). Alle Teilchen des Gemisches besitzen dann die gleiche Ge-

schwindigkeit, die sich gemäß Gl. 2.11 berechnen läßt [2]:

$$u = \left(\frac{2\bar{\gamma}}{\bar{\gamma} - 1} \frac{kT_0}{\bar{m}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

mit

$\bar{\gamma}$ = Verhältnis der mittleren spezifischen Wärmen der Mischung

$\bar{m}$ = mittlere relative molekulare Masse der Mischung

Auf diese Weise lassen sich für schwere Moleküle Energien von mehreren hundert kJ/mol erzielen.

Um die Moleküle, die sich entlang der Strahlachse bewegen, zu selektieren, wird ein konisch gestalteter Skimmer verwendet, durch den nur diese gelangen, während der größte Anteil des aus der Düse austretenden Gasstrahles abgeschält und in der differentiellen Pumpstufe, in die der Skimmer integriert ist, entfernt wird. Zugleich dient er dazu, den Weg des Strahles in der Region hohen Druckes möglichst kurz zu halten und Interferenzen mit dem Hintergrundgas zu minimieren [25].

Die so gebildeten Überschallmolekularstrahlen ermöglichen es heute, die Spektroskopie größerer Moleküle näher zu untersuchen, da diese aufgrund der niedrigen Rotationstemperatur stark vereinfacht ist [28]. Das Auftreten von Clustern erlaubt die Beobachtung dieser Teilchen unter sehr definierten Bedingungen [24]. In der vorliegenden Arbeit wird vor allem die Möglichkeit ausgenutzt, reaktive Streuprozesse bei Verwendung der Methode des Seedens in Abhängigkeit von der Translationsenergie der Reaktanden zu untersuchen.

2.3. EXPERIMENTELLES

2.3.1. LASER, OPTISCHE KOMPONENTEN UND SIGNALVERARBEITUNG

In Abb. 2.2 ist ein Blockdiagramm des Versuchsaufbaues wiedergegeben. Im Kreuzungsbereich des F-Atom- und des CF₃I-Molekularstrahles werden IF-Moleküle in verschiedenen Schwingungszuständen erzeugt. Diese Produktmoleküle werden mit dem Laser zur Fluoreszenz angeregt, die dann das Meßsignal darstellt.

Dazu wird ein linearer Dauerstrich-Farbstofflaser (Spectra Physics, 375) in verschiedenen Farbstoffbereichen verwendet, gepumpt von einem Krypton-Ionenlaser

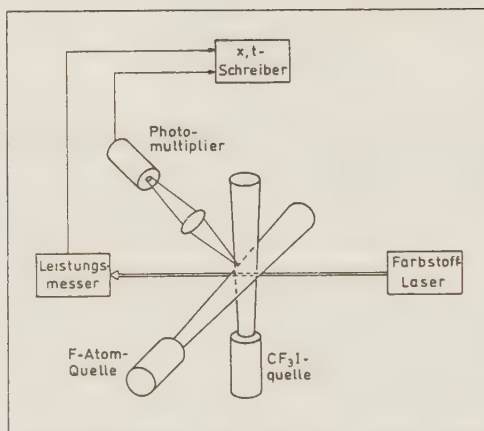


Abb. 2.2: Blockbild des experimentellen Aufbaus

(Spectra Physics, 171-01). Ein Drei-Platten-Lyotfilter (Coherent Radiation) dient zur Wellenlängenabstimmung des Farbstofflasers; die Bandbreite beträgt etwa 20 GHz. Der Laserstrahl wird mittels dreier langbrennweitiger Linsen in das Streuzentrum fokussiert.

Die induzierte Fluoreszenz wird in einem Winkel von 45° gegen die Laserstrahlrichtung über ein Linsensystem, das durch ein CaF_2 -Fenster von der Vakuumkammer abgetrennt ist, auf die Kathode eines Photomultipliers (RCA, C 31034-02) fokussiert [19]. Dessen Ausgangsspannungsimpulse werden von einem 100 MHz-Photonenzählsystem (EG & G-Brookdeal, 5CI, 5C14) gezählt und die Zählrate auf einen x-t-Schreiber gegeben. Die Zeitablenkung des Schreibers entspricht der Wellenlängenabstimmung des Farbstofflasers. Parallel dazu wird das Signal eines Leistungsmessergerätes (Spectra Physics, 404) aufgezeichnet, das die Laserleistung nach Durchtritt durch die Vakuumkammer bestimmt und so die Normierung ermöglicht.

IF wird in der Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$ aufgrund der Energetik bis zum achten Schwingungszustand besetzt. In Tab. 2.1 werden die für eine vollständige Produktzustandsanalyse benötigten Farbstoffbereiche und die damit zugänglichen

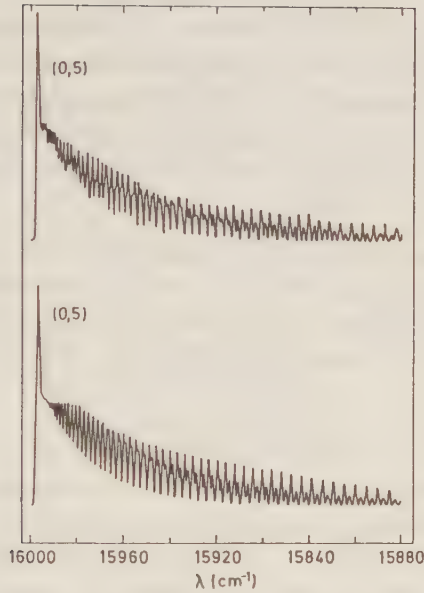


Abb. 2.3: Rotationsaufgelöste (0,5)-Bande (oben) und zugehörige Computersimulation mit $T_{Rot} = 1200\text{ K}$ (unten)

Tab. 2.1: Übersicht über die verwendeten Farbstoffbereiche

	C 102	C 7	Rh 6G	Rh 101
maximale Laser-Ausgangsleistung	500 mW	170mW	700mW	950mW
nachweisbare v-Zustände	v = 0-2	v = 0-3	v = 3-7	v = 5-8

Vibrationszustände zusammengefaßt.

Bei Verwendung des linearen Farbstofflasers lassen sich aufgrund der Bandbreite

in vielen Fällen R- und P-Linien nicht vollständig trennen, teilweise überlappen auch die Linien anderer (v', v'')-Übergänge. Für eine Rotationszustandsanalyse erwies sich daher der Vergleich mit einer Computersimulation mit einer Rotationstemperatur als Parameter und unter Verwendung eines Gauss'schen Linienprofils als vorteilhaft. Abb. 2.3 zeigt hierzu die Gegenüberstellung der experimentell aufgenommenen (0,5)-Bande und der Rotationssimulation dieser Bande mit einer Rotationstemperatur von 1200 K.

Die Vibrationsanalyse basiert auf Spektren, bei deren Aufnahme unter Beibehaltung des Zählintervalls die Wellenlänge des Lasers schneller abgestimmt wird. Dadurch erfolgt eine Integration über mehrere Rotationslinien, was eine schnelle und zuverlässige Auswertung ermöglicht [19].

2.3.2. VAKUUMAPPARATUR UND STRAHLQUELLEN

Für die Experimente am System $F + CF_3I$ bei thermischer Stoßenergie wurde die in Abb. 2.4 dargestellte einstufige Vakuumapparatur verwendet [19]. Sie ist innen vollständig mit Kaltwänden ausgekleidet, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Zusammen mit einer zweistufigen Helium-Kryopumpe (CTI, Modell 350) sowie einer Turbomolekularpumpe (Balzers, TPH 510) läßt sich auf diese Weise ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreichen. Beim Betrieb der effusiven Molekularstrahlquellen steigt der Druck nur auf $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ mbar an. Nach Beendigung der Experimente und Abstellen der Kryopumpe werden die kondensierten Gase über eine Rootspumpe abgepumpt, die aufgrund ihrer Bauweise halogenresistent ist. Auf diese Weise bleiben die Vakuumapparatur sowie die integrierten Komponenten weitgehend von dem Angriff korrosiver Gase verschont.

Die senkrecht zum Laserstrahl angebrachte Jodiddüse besteht aus einer etwa 7 mm langen Kapillare von 0,8 mm Durchmesser. Ein Heizen der Düse verhindert eine Abkühlung unter Raumtemperatur und damit eine Verstopfung durch kondensierendes CF_3I . Der sich ausbildende Jodidstrahl hat eine geringe Divergenz [19], wodurch sich eine relativ hohe Reaktandendichte im Streuzentrum ergibt. Bei einem nicht zu hohen Stagnationsdruck liefert diese Quelle einen quasieffusiven Strahl, für den eine Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung angenommen wird. Die Durchflußmenge des CF_3I (Kali-Chemie, > 98%) wurde mit einem

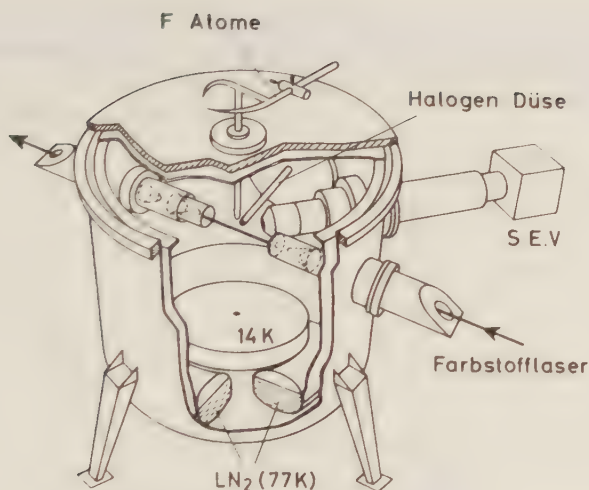


Abb. 2.4: Einstufige Molekularstrahlapparatur [19]

Flußmeßgerät (Teledyne Hastings-Raydist, ENALL 10 P) kontrolliert. Typische Werte betrugen 2,5 SCCM* in den Streuexperimenten bei niedriger Stoßenergie und 8-9 SCCM bei hoher Stoßenergie.

Laserstrahl, Jodidquelle und effusive F-Atomquelle sind jeweils senkrecht zueinander angebracht. Letztere besteht aus einem außen geschwärzten Quarzrohr, in dem in ca. 50 cm Entfernung von der Düsenöffnung eine Mikrowellenentladung in molekularem Fluor (MAN, 99,999 % Reinheit) brennt. Die Mikrowellenleistung beträgt 45 W; die Zündung erfolgt in reinem Argon, das dann durch Fluor ersetzt wird. Zwei Woodsche Hörner reduzieren das Störlicht der Entladung. Die Dissoziationseffizienz beträgt fast 100 %, jedoch entsteht aufgrund der Verwendung von Quarz SiF_4 , das aber, da unreaktiv, nicht stört [29].

In der oben beschriebenen Anordnung mit zwei effusiven Atom- bzw. Molekularstrahlen sind nur thermische Stoßenergien erreichbar. Erst eine Überschallquelle

*Standardkubikzentimeter pro Minute

ermöglicht die Erhöhung der Translationsenergie eines der Reaktanden. Für die hier beschriebenen Experimente wurde die in Abb. 2.5 gezeigte F-Atomquelle verwendet [18].

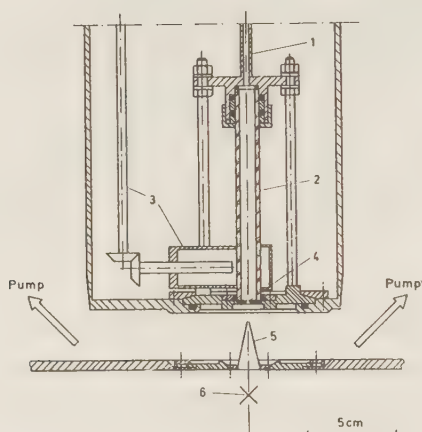


Abb. 2.5: F-Atom-Überschallquelle [18]; 1 Gaszuleitung (Edelstahl), 2 Entladungsrohr (Korund-Keramik), 3 Mikrowellenresonator mit Abstimmvorrichtung, 4 Düsenplatte (Ni), 5 Skimmer, 6 Streuzentrum

Die Konstruktion geht auf Gorry und Grice [30] und Schwalm [31] zurück. Entscheidend ist der geringe Abstand des Mikrowellenresonators (EMS, 214 L) von der Düsenöffnung. Dies erhöht die Chancen einmal gebildeter F-Atome, durch die Düse zu gelangen, bevor sie rekombinieren. Die Entladung brennt in einem He/F₂-Gemisch, als Wandmaterial dient ein Korund-Keramikkrohr. Diese Keramik ist bei den verwendeten Drücken von bis zu 200 mbar hohen thermischen Belastungen ausgesetzt. Als am widerstandsfähigsten gegen Bruch erwiesen sich Röhrchen der Firma COORS. In früheren Experimenten fand als Düsenplatte ein Saphirplättchen Verwendung; bei der Düsenöffnung handelte es sich um eine nach unten trichterförmige Mittelbohrung mit einem Durchmesser von 500 μm [18]. In dieser Anordnung ist ein Seeden mit He nicht möglich, da die Pumpleistung nicht

hoch genug ist, um die nötigen Vakuumbedingungen aufrechtzuerhalten. Als Material für die Düsenscheibe mit einer Öffnung von $200\text{ }\mu\text{m}$ wurde Nickel gewählt. Es ist resistent gegen Fluor, leicht bearbeitbar und hat zudem den Vorteil, das Licht der Mikrowellenentladung abzuschirmen.

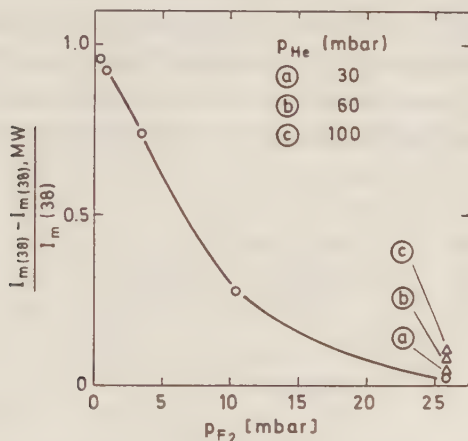


Abb. 2.6: Effizienz der F-Atomquelle in Abhängigkeit von den Drücken in der Quelle

Zur näheren Charakterisierung dieser Quelle wurde ein Massenspektrometer (Extranuklear) verwendet, dessen Ionisationsraum von dem F-Atomstrahl senkrecht zur Achse des Spektrometers durchquert wird. Diese Anordnung erlaubt die Bestimmung der Effizienz der Mikrowellenentladung (Abb. 2.6). Gemessen wird das Signal auf Masse 38 mit und ohne Entladung. Der Quotient $(I_{m(38)} - I_{m(38), MW}) / I_{m(38)}$ wird als Maß für die Effizienz genommen. Es zeigt sich, daß diese mit steigendem Fluordruck gegen Null geht. Hier siegt die Rekombination der F-Atome. Zugabe von Helium verringert deutlich das Ausmaß der Dreierstoßrekombination, wodurch die Effizienz der Quelle wieder steigt. Bei Verwendung einer $100\text{ }\mu\text{m}$ -Düse sinkt die Effizienz gegen Null.

Für die Experimente mit hoher Translationsenergie der F-Atome wurde bei

einem F_2 -Druck von 25 mbar und einem He-Druck von 100 mbar gearbeitet. Bei diesen Bedingungen ergibt sich gemäß der Formel für die isentrope Entspannung (Gl. 2.11) unter der Annahme einer Düsentemperatur von 400 K [18] und einem Verhältnis F/F_2 von 0,1 eine Geschwindigkeit der F-Atome von 1250 m/s. Hier wurde ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis erzielt bei einer hohen Stabilität der Mikrowellenentladung (140 W, 2450 MHz). In Versuchen, mittels eines größeren He-Anteils durch Verringerung des F_2 -Druckes die Translationsenergie der F-Atome weiter zu erhöhen, konnten keine genügend hohen F-Atomdichten im Streuzentrum erzielt werden, wodurch die LIF-Signale zu schwach für eine gesicherte Auswertung wurden.

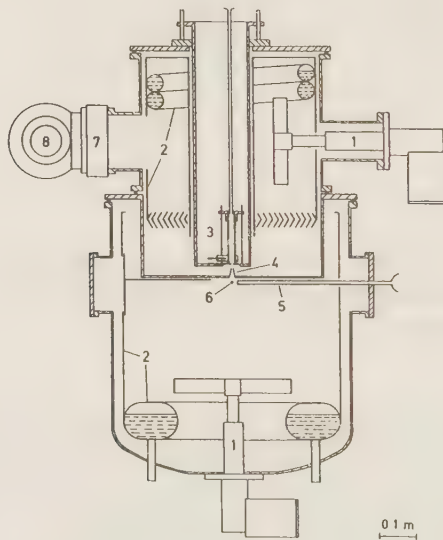


Abb. 2.7: Zweistufige Molekularstrahlapparatur [18]; 1 Kryopumpe, 2 LN_2 -gekühlte Abschirmungen, 3 F-Atomquelle, 4 Skimmer, 5 Jodidquelle, 6 Streuzentrum, 7 Zugschieberventil, 8 Turbomolekularpumpe

Diese Überschallquelle ist in eine differentiell gepumpte Stufe integriert, wel-

che in der in Abb. 2.7 gezeigten Weise auf der Streukammer positioniert ist [18]. Ein Skimmer schält einen großen Teil des aus der Überschallquelle austretenden Strahles ab. Das anfallende Gas wird mit einer Kryopumpe und einer Turbomolekularpumpe (Balzers, TPH 510) entfernt. Der in die Hauptkammer gelangende kollimierte F-Atomstrahl hat im Streuzentrum einen Durchmesser von 3 mm. Das Verhältnis der Flüsse durch Skimmer und Düse läßt sich bei einem Düse-Skimmer-Abstand von 10 mm und einem Durchmesser des Skimmers von 0,93 mm zu $4 \cdot 10^{-3}$ bestimmen [18]. Dies bedeutet, daß bei einem F_2 -Fluß von 5 SCCM durch die Düse und einer Effizienz von 10 % nur etwa 0,004 SCCM F-Atome in die Streukammer gelangen. Dies entspricht einem Teilchenstrom von $2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Unter den üblichen experimentellen Bedingungen beträgt der Hintergrunddruck in der oberen Stufe $2 \cdot 10^{-4}$ mbar und in der Streukammer $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Es bleibt anzumerken, daß sich bei Verwendung der 200 μm -Düse die Justierung der Düse in bezug auf den Skimmer als sehr kritisch erwies.

2.4. ERGEBNISSE

Reaktanden- und Produktgeschwindigkeiten lassen sich in übersichtlicher Weise in einem Newtondiagramm darstellen. Dies wird in Abb. 2.8 für die Verhältnisse bei den beiden verwendeten Stoßenergien gezeigt. Die Geschwindigkeitsvektoren der beiden Reaktanden $\vec{u}_{CF_3I}$ und $\vec{u}_F$ stehen im Laborsystem gemäß der experimentellen Anordnung senkrecht aufeinander. Betrachtet man die Bewegung der beiden Teilchen im Schwerpunktsystem, so erfolgt der Stoß kollinear. Die Geschwindigkeit des Schwerpunktsystems $\vec{u}_{CM}$ selbst berechnet sich gemäß

$$\vec{u}_{CM} = \frac{m_{CF_3I} \cdot \vec{u}_{CF_3I} + m_F \cdot \vec{u}_F}{m_{CF_3I} + m_F} \quad (2.12)$$

Dann ergeben sich die Reaktandengeschwindigkeiten im Schwerpunktsystem zu $\vec{u}'_F = \vec{u}_F - \vec{u}_{CM}$ und $\vec{u}'_{CF_3I} = \vec{u}_{CF_3I} - \vec{u}_{CM}$ und die Stoßenergie E_c zu

$$E_c = \frac{1}{2} \mu \vec{u}_{rel}^2 = \frac{1}{2} \mu (\vec{u}'_F - \vec{u}'_{CF_3I})^2 \quad (2.13)$$

mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_{CF_3I} \cdot m_F}{m_{CF_3I} + m_F}$ und der relativen Stoßenergie $\vec{u}_{rel}$, für

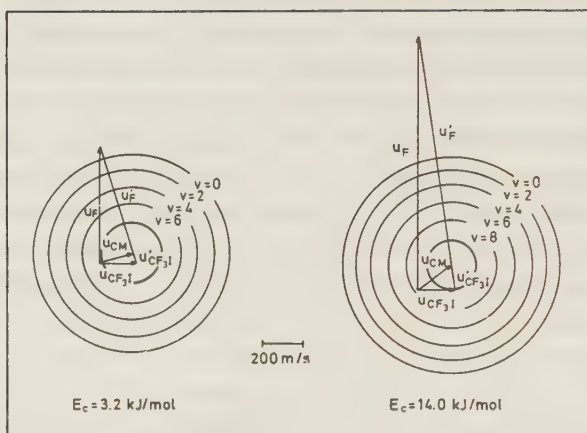


Abb. 2.8: Newton-Diagramme für die Reaktion $F + CF_3I$ bei den beiden verwendeten Stoßenergien

die wegen der Orthogonalität der Reaktandenstrahlen gilt:

$$\vec{u}_{rel}^2 = \vec{u}_F^2 + \vec{u}_{CF_3I}^2 \quad (2.14)$$

Das Newton-Diagramm zeigt, daß die Translationsenergie des leichten F-Atoms als Translationsbewegung im Schwerpunktsystem erhalten bleibt, während die thermische Bewegung des CF_3I hauptsächlich Bewegung des Schwerpunktsystems als Ganzes darstellt.

Für die effusive CF_3I -Quelle und die effusive F-Atomquelle kann man von Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilungen ausgehen. Dadurch berechnet sich die Stoßenergie zu 3,2 kJ/mol. Bei Verwendung der F-Atomüberschallquelle läßt sich in dieser Anordnung eine Geschwindigkeit der F-Atome von 1250 m s^{-1} erzielen, wodurch sich eine Erhöhung der Stoßenergie auf 14,0 kJ/mol ergibt.

Die Gesamtenergie, die für die Anregung der verschiedenen Freiheitsgrade der Produkte zur Verfügung steht, berechnet sich aus den bekannten Dissoziationsenergien von IF [32] und CF_3I [33], aus der inneren Energie der C-I-Bindung

in CF_3I bei 300 K sowie aus der oben berechneten Stoßenergie gemäß :

$$E_{\text{tot}} = D_0^0(\text{IF}) - D_0^0(\text{CF}_3 - \text{I}) + E_{\text{int}}(\text{CF}_3 - \text{I}) + E_c \quad (2.15)$$

zu 55,1 kJ/mol bzw. 65,9 kJ/mol.

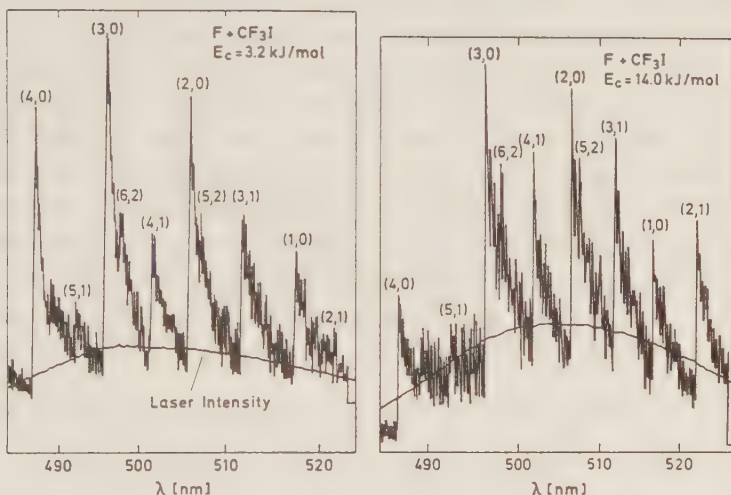


Abb. 2.9: Rotationsunaufgelöste Spektren des Produktes IF für zwei Stoßenergien ohne Normierung über die Laserleistung

Der Einfluß der Translationsenergie der Reaktanden auf die interne Produktzustandsverteilung des IF ist, wie aus Abb. 2.9 ersichtlich, an den LIF-Spektren deutlich erkennbar. Das Verhältnis der Intensitäten von $(n,2)$ - und $(n,1)$ -Banden zu denen der $(n,0)$ -Übergänge steigt mit der Stoßenergie an. Die Auswertung liefert als Ergebnis die in Abb. 2.10 gezeigte Vibrationszustandsverteilung des Produktes IF für die beiden verschiedenen Stoßenergien. Beide Verteilungen fallen monoton mit steigender Schwingungsquantenzahl, wie es typisch ist für statistische Verteilungen. Bei den beiden Stoßenergien ist eine Besetzung bis $v=7$ bzw. $v=9$ energetisch möglich. Im ersteren Fall wird diese Grenze erreicht, im

letzteren nicht ganz. Für alle Schwingungszustände findet sich eine höhere Besetzung bei größerer Stoßenergie. Diese Tendenz einer mit der Stoßenergie steigenden Schwingungsanregung des Produktes wurde bereits von Trautmann für Zustände $v > 3$ bei einer Gesamtenergie von 58,4 kJ/mol beobachtet [18].

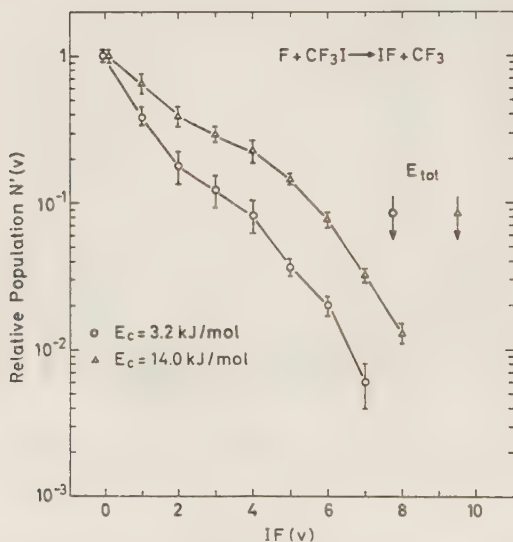


Abb. 2.10: Produktzustandsdichten als Funktion der Schwingungsquantenzahl des IF , aufgetragen auf einer logarithmischen Skala

Um aus diesen Daten detaillierte Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten, also die Flüsse in die verschiedenen Produktschwingungszustände, muß eine Fluß-Dichte-Korrektur erfolgen. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß die Methode der LIF nur Moleküldichten liefert, d. h., daß Moleküle mit höherer Geschwindigkeit eine dieser proportionale, geringere Nachweiswahrscheinlichkeit aufweisen. Die gemessenen Dichten müssen daher mit den entsprechenden Geschwindigkeiten im Laborsystem multipliziert werden. Dazu ist im allgemeinen die Messung der Geschwindigkeitsverteilung nötig. Im vorliegenden Fall kann jedoch

darauf verzichtet werden, da sich diese aus der Kinematik des reaktiven Stoßes berechnen läßt. Für komplexe Reaktionen, wie sie $F+CF_3I$ eine darstellt, werden im Schwerpunkt-System die Produkte in Vorwärts- und in Rückwärtsrichtung gestreut, d. h. die Fragmente bewegen sich entlang der Koordinate, in der sich die Reaktanten annähern. Dies bedeutet, daß die Richtung der Produktgeschwindigkeitsvektoren im Newton-Diagramm (Abb. 2.8, S. 21) bekannt ist. Die Geschwindigkeit der IF-Moleküle in verschiedenen Schwingungszuständen läßt sich durch Kreise um den Ursprung des Schwerpunkt-Systems darstellen, wobei der Radius der Exoergizität des jeweiligen Kanals entspricht. Die maximal erreichbare Geschwindigkeit im Schwerpunkt-System und damit der größte Kreis entspricht Molekülen, die im Schwingungsgrundzustand gebildet werden. Auf diese Weise lassen sich aus dem Newton-Diagramm die Geschwindigkeiten der Produktmoleküle im Laborsystem entnehmen, wobei über Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gemittelt wird, und die detaillierten Geschwindigkeitskonstanten $k'(v)$ errechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.2 zusammengefaßt [34].*

Tab. 2.2: Zahlenwerte der relativen IF-Produktvibrationsbesetzungen

v	$E_c=3,2 \text{ kJ/mol}$	$k'(v)$	$E_c=14,0 \text{ kJ/mol}$	$k'(v)$
	$N'(v)$		$N'(v)$	
0	$1,000 \pm 0,080^*$	$1,000 \pm 0,080$	$1,000 \pm 0,100^*$	$1,000 \pm 0,100$
1	$0,384 \pm 0,060^*$	$0,358 \pm 0,060$	$0,652 \pm 0,100^*$	$0,620 \pm 0,095$
2	$0,178 \pm 0,040$	$0,154 \pm 0,035$	$0,391 \pm 0,060$	$0,353 \pm 0,055$
3	$0,123 \pm 0,030$	$0,098 \pm 0,025$	$0,290 \pm 0,040$	$0,244 \pm 0,035$
4	$0,082 \pm 0,020$	$0,059 \pm 0,015$	$0,227 \pm 0,040$	$0,179 \pm 0,031$
5	$0,037 \pm 0,004$	$0,024 \pm 0,003$	$0,145 \pm 0,010$	$0,105 \pm 0,007$
6	$0,020 \pm 0,003$	$0,012 \pm 0,002$	$0,077 \pm 0,008$	$0,050 \pm 0,005$
7	$0,006 \pm 0,002$	$0,003 \pm 0,001$	$0,032 \pm 0,003$	$0,019 \pm 0,002$
8	-	-	$0,013 \pm 0,003$	$0,007 \pm 0,002$

*Die Daten sind um den in Kap. 4. beschriebenen Oberflächeneffekt korrigiert

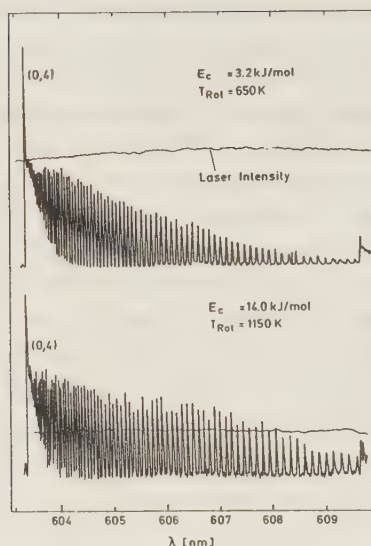


Abb. 2.11: *Einfluß der Stoßenergie auf die Rotationsstruktur einer zum 4. Schwingungszustand des Produktmoleküles IF gehörenden Bande*

Werden die LIF-Spektren mit höherer Auflösung aufgenommen, so wird die Rotationsstruktur der Banden erkennbar und eine Rotationszustandsanalyse möglich. Abb. 2.11 zeigt im Vergleich 2 Spektren der (0,4)-Bande bei den beiden verschiedenen Stoßenergien. An der deutlich erhöhten Intensität der zu hohen J-Zuständen gehörenden Linien ist schon aufgrund der Spektren ersichtlich, daß eine Erhöhung der Translationsenergie zu einer größeren Rotationsanregung des Produktes führt. Dies läßt sich für alle untersuchten Vibrationszustände zeigen. Die Spektren lassen sich gut unter Verwendung einer Rotationstemperatur als Parameter anpassen. Tab. 2.3 gibt die Ergebnisse der Computersimulation zusammen mit der Angabe der verwendeten Bande wieder.

Aus den in Tab. 2.2 und Tab. 2.3 zusammengefaßten Ergebnissen für die Rotations- und Vibrationsverteilungen der IF-Produktmoleküle bei zwei verschiedenen Stoßenergien läßt sich die Energiefreisetzung der Reaktion quantitativ erfassen.

Tab. 2.3: Rotationstemperaturen und mittlere Rotationsanregungen der IF-Produktmoleküle in verschiedenen Schwingungszuständen

v	(v'', v')	E _c =3,2 kJ/mol		E _c =14,0 kJ/mol	
		T _{Rot}	⟨f' _R (v)⟩	T _{Rot}	⟨f' _R (v)⟩
0	(5,0)	1100 K±50 K	0,17±0,01	1400 K±50 K	0,18±0,01
1	(3,1)	1050 K±150 K	0,16±0,02	1350 K±200 K	0,17±0,03
2	(1,2)	850 K±200 K	0,13±0,03	1250 K±250 K	0,16±0,03
3	(0,3)	650 K±100 K	0,10±0,02	1150 K±200 K	0,15±0,03
4	(0,4)	600 K±50 K	0,09±0,01	1200 K±50 K	0,15±0,01
5	(0,5)	550 K±50 K	0,08±0,01	1000 K±100 K	0,13±0,01
6	(0,6)	550 K±50 K	0,08±0,01	850 K±50 K	0,11±0,01
0	(0,7), (1,7)	350 K±100 K	0,05±0,02	550 K±100 K	0,07±0,01

sen. Dazu wird der mittlere Anteil der gesamten zur Verfügung stehenden Energie, der sich in Schwingungsanregung der Produkte $\langle f'_{v'} \rangle = \frac{\sum_v f'_{v'} k'(v)}{\sum_v k'(v)}$, bzw. Rotationsanregung $\langle f'_{R'} \rangle = \frac{\sum_v k'(v) \langle f'_{R'}(v) \rangle}{\sum_v k'(v)}$ wiederfindet, berechnet (Tab. 2.4), mit $\langle f'_{R'}(v) \rangle$ entsprechend dem mittleren Anteil der Rotationsenergie in einem Vibrationsniveau.

Tab. 2.4: Mittlere Vibrations- und Rotationsanregung der Produkte für zwei verschiedene Stoßenergien

	⟨f'_{v'}⟩	⟨f'_{R'}⟩	ΔE _v /ΔE _c	ΔE _R /ΔE _c
E _c =3,2 kJ/mol	0,11	0,15		
E _c =14,0 kJ/mol	0,16	0,16	0,43	0,22

Der Wert für $\langle f'_{v'} \rangle$ bei der niedrigeren (thermischen) Stoßenergie stimmt gut überein mit dem Ergebnis von Stein et al. [35] für das System F+CF₃I ($\langle f'_{v'} \rangle = 0,11$) bei gleicher Stoßenergie. Für $\langle f'_{R'} \rangle$ liegt der Wert deutlich höher als in der älteren Arbeit ($\langle f'_{R'} \rangle = 0,10$), was auf die verbesserte Rotationsanalyse und auf

die Korrektur um den Oberflächeneffekt (Kap. 4.) zurückzuführen ist. In Tab. 2.4 sind gleichzeitig die Anteile an der Erhöhung der Stoßenergie, die in Vibrations- und Rotationsanregung der Produkte wiedergefunden werden, angegeben. 43 % dieser zusätzlich dem System zugeführten Energie gehen in Produktvibration und 22 % in Produktrotation.

2.5. INTERPRETATION

In der bereits zitierten Arbeit von Stein et al. wurde nachgewiesen, daß die Energieverteilung auf die Produkte der Reaktionen $F + CF_3I$ und $F + CH_3I$ in sehr ähnlicher Weise erfolgt [35]. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit mit denen einer grundlegenden Studie aus der Gruppe Lee am System $F + CH_3I$ zu vergleichen [36].

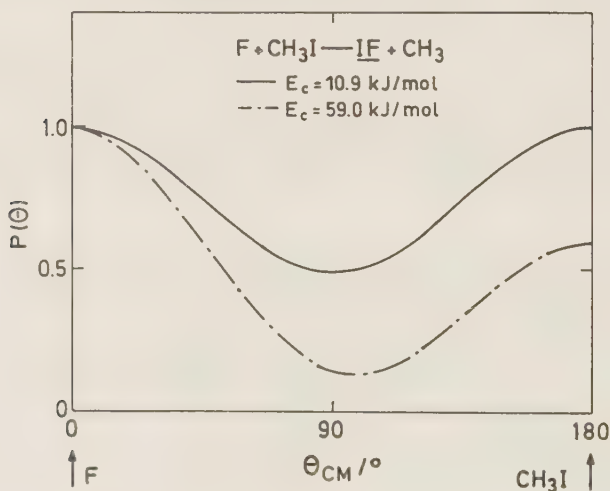


Abb. 2.12: Winkelverteilung des Produktes IF im Schwerpunktsystem bei zwei verschiedenen Stoßenergien nach Farrar und Lee [36]

Farrar und Lee bestimmten die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung des

Produktes IF bei Stoßenergien von 10,9 und 59,0 kJ/mol. Bei niedrigerer Energie findet sich eine Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie, d. h. das Produkt IF läßt sich im Schwerpunktsystem mit gleicher Wahrscheinlichkeit ($P(\Theta)$) in der Richtung der F-Atome (Vorwärtsstreuung, $\Theta_{CM}=0^\circ$) wie in der der CH_3I -Moleküle (Rückwärtsstreuung, $\Theta_{CM}=180^\circ$) nachweisen (Abb. 2.12). Dies ist kennzeichnend für eine Reaktion, die über einen komplexen Mechanismus läuft, bei dem die Lebensdauer des Stoßkomplexes die Dauer einer Rotationsperiode überschreitet, wodurch die Erinnerung an den Stoß verlorengeht. Bei höherer Stoßenergie wurde ein größerer Anteil der Produkte in Vorwärtsrichtung gefunden. Aus dem Verhältnis von Vorwärts- zu Rückwärtsstreuung läßt sich nach Herschbach die Lebensdauer des Komplexes bestimmen [37], und zwar für $\text{F}+\text{CH}_3\text{I}$ bei hoher Stoßenergie zu 60 % der Dauer einer vollen Rotationsperiode. Eine Erhöhung der Stoßenergie führt also zu einer Verringerung der Lebensdauer des Komplexes.

Dieses Ergebnis läßt sich in Beziehung setzen zu RRKM-Rechnungen für die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Gesamtenergie des aktivierten Komplexes [36]. Entscheidend ist dabei das Verhältnis zwischen Gesamtenergie des Systems und Stabilität des intermediären CH_3IF . Diese Stabilität konnte aus unabhängigen Messungen für die endotherme Reaktion $\text{F}_2+\text{CH}_3\text{I}\rightarrow\text{CH}_3\text{IF}+\text{F}$ zu 61 kJ/mol bestimmt werden [36]. Gute Übereinstimmung zwischen RRKM-Theorie und Experiment ergab sich unter der Annahme, daß im Stoßkomplex der Reaktion $\text{F}+\text{CH}_3\text{I}$ von den verschiedenen Schwingungen des CH_3 im wesentlichen nur die Regenschirmschwingung angeregt wird. Die Annahme eines strukturlosen, quasiatomaren CH_3 lieferte zu niedrige Werte für die Lebensdauer.

Neben der Abhängigkeit der Lebensdauer des Komplexes von der Stoßenergie konnten Farrar und Lee auch Aussagen über die Translationsenergieverteilung der Produkte gewinnen. Die Methode liefert also die komplementäre Information zu LIF, deren Aussagen in diesem Experiment allein auf die Besetzungswahrscheinlichkeit der internen Freiheitsgrade eines Produktes beschränkt sind. Bei erhöhter Stoßenergie nimmt im System $\text{F}+\text{CH}_3\text{I}$ der Anteil der Gesamtenergie, der sich in kinetischer Energie der Produkte wiederfindet, von vorher 0,30 auf 0,45 zu. Dies bedeutet, daß eine geringere Anregung der internen Freiheitsgrade der Produkte vorliegen muß. Bedingt durch die Methode konnten jedoch keine Aussagen über die Aufteilung dieser Restenergie auf die beiden Produkte IF und CH_3 ge-

macht werden, ebensowenig wie über die Abhängigkeit dieser Aufteilung von der Stoßenergie.

Das Gleiche gilt für Trajektorienrechnungen von Fletcher und Whitehead an diesem System [38]. Zwar konnten sie die Ergebnisse der Streuexperimente unter Verwendung einer Potentialhyperfläche mit einer Mulde und einer Tiefe dieser Mulde von 61 kJ/mol reproduzieren, da jedoch das Methylradikal als ein strukturloses Teilchen (Quasi-Atom) behandelt wurde, war es nicht möglich, die interne Energieverteilung zu bestimmen. Dies wird jedoch indirekt durch die Methode der LIF möglich.

Für Reaktionen, die über einen langlebigen Komplex ablaufen, erwartet man eine statistische Besetzungsverteilung der verschiedenen internen Zustände der Produkte, d. h. jedes Ensemble von Quantenzuständen, das zu gleicher Energie gehört, wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt. Für eine Reaktion $A+BC$ läßt sich nach Ben-Shaul die statistische Wahrscheinlichkeit für die Besetzung der Schwingungszustände des Produktes AB ($P_0(f'_v)$) gemäß

$$P_0(f'_v) = c(1 - f'_v)^{3/2} \quad (I) \quad (2.16)$$

bestimmen [39], wobei f'_v die reduzierte Energie des jeweiligen Schwingungsniveaus ($f'_v = E'(v)/E_{tot}$) und c eine Normalisierungskonstante darstellt. Auch hier wird das Teilchen C als strukturlos angenommen. Bezieht man eine vollständige Rotationsanregung des Teilchens C ein, behandelt man also C als ein polyatomares Fragment, so ergibt sich nach Setser folgender Ausdruck [40]:

$$P_0(f'_v) = c(1 - f'_v)^3 \quad (II) \quad (2.17)$$

In den beiden Diagrammen in Abb. 2.13 sind nun die Ergebnisse der Produktzustandsanalyse für die Reaktion $F+CF_3I$ bei den beiden Stoßenergien den erwarteten Verteilungen für die beiden obigen Modelle I und II gegenübergestellt.

Die Abweichung der tatsächlichen Verteilung von der aufgrund der statistischen Modelle, also ohne zusätzliche Informationen über die dynamischen Besonderheiten des Prozesses, erwarteten läßt sich aufgrund des informationstheoretischen Ansatzes von Levine [41] in einer "Surprisal"-Analyse quantifizieren:

$$I(v) = -\ln \frac{k'_v}{P_0(f'_v)} \quad (2.18)$$

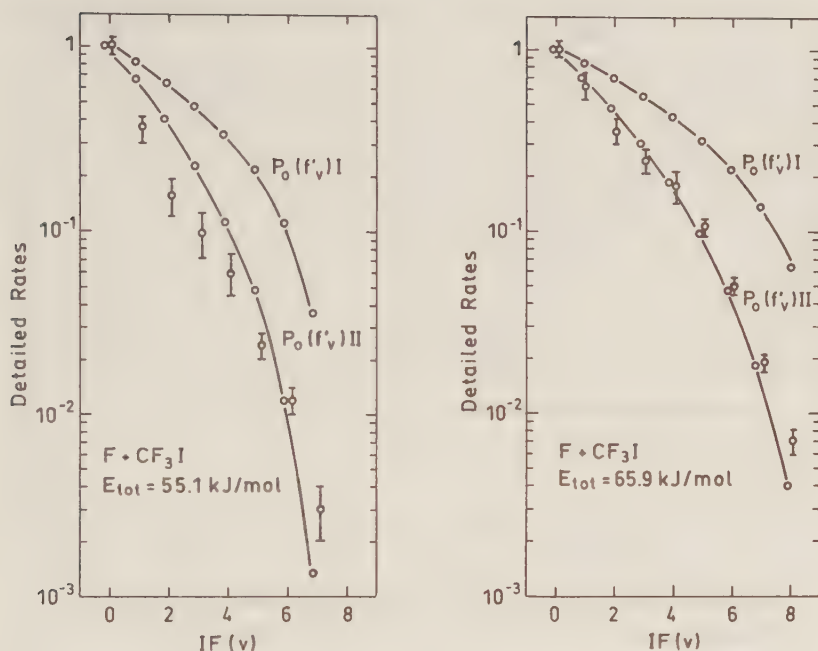


Abb. 2.13: Vergleich der experimentellen Daten für die Vibrationszustandsverteilungen mit den Erwartungswerten statistischer Modelle

Dies ist in Abb. 2.14 dargestellt. Bei beiden Stoßenergien zeigen die Diagramme in erster Näherung eine lineare Beziehung bei Verwendung von Modell I. Dies legt nahe, daß die Reaktion einer zusätzlichen Beschränkung unterworfen ist, die in der verwendeten Erwartungsverteilung nicht berücksichtigt ist [1]. Nicht berücksichtigt ist in Modell I die interne Anregung des CF_3 . Modell II sollte daher geringere Abweichungen aufweisen. Dies ist tatsächlich der Fall. Bei der höheren Stoßenergie ist die Übereinstimmung sehr gut. Die beobachteten Differenzen lassen sich auf Ungenauigkeiten des Experimentes zurückführen.

Die Übereinstimmung einer Gesamtverteilung mit einer aufgrund von Modellen

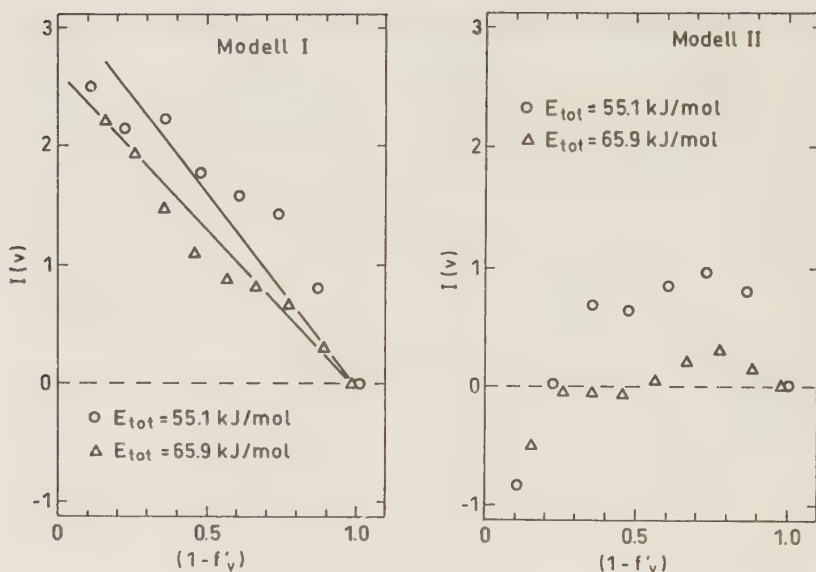


Abb. 2.14: Surprisal-Analyse für die Abweichung der gemessenen Schwingungsverteilungen von den Erwartungen nach den statistischen Modellen I und II

erwarteten Verteilung läßt sich gemäß

$$I = -\sum_v k'(v) I(v) \quad (2.19)$$

quantifizieren, wobei I auch als Gesamtsurprisal bezeichnet wird. Die Werte für den Vergleich mit Modell I liegen bei 0,85 ($E_c = 3,2 \text{ kJ/mol}$) und 1,02 ($E_c = 14,0 \text{ kJ/mol}$), während sie für Modell II bei 0,51 bzw. 0,26 liegen. Eine ähnlich gute Übereinstimmung wie für die Verteilung bei höherer Stoßenergie mit der Erwartung von Modell II läßt sich bei niedrigerer Energie nur erzielen, sofern man eine stärkere Anregung von inneren Freiheitsgraden im CF_3 -Radikal in Rechnung stellt. Unter Verwendung eines Exponenten von 4 statt eines von 3 wie in Modell II in Gleichung 2.17 ergibt sich ein Gesamtsurprisal von 0,35. Diese Analyse macht deutlich, daß bei einer niedrigeren Gesamtenergie des Systems eine höhere innere

Anregung des Fragmentes CF_3 vorliegt.

Dies zeigt sich auch, wenn man neben der Zustandsverteilung des gebildeten IF die Gesamtenergiebilanz betrachtet. Bei Erhöhung der Stoßenergie nimmt der mittlere Anteil für die Rotationsanregung des Produktes IF ($\langle f_R' \rangle$) geringfügig von 0,15 auf 0,16 zu, während der mittlere Anteil für die Schwingungsanregung ($\langle f_V' \rangle$) deutlich von 0,11 auf 0,16 steigt. Gleichzeitig ist aufgrund der Ergebnisse von Farrar und Lee bekannt, daß mit steigender Stoßenergie auch der Anteil der Translationsenergie der Fragmente an der Gesamtenergie zunimmt [36]. Beide Tendenzen sind nur dann in Einklang zu bringen, wenn sich gleichzeitig die interne Anregung des CF_3 -Radikals verringert. Das heißt, bei Erhöhung der Stoßenergie fließt weniger von der in der neu gebildeten Bindung enthaltenen Energie in dieses Fragment. Dies ist zugleich in Übereinstimmung mit der Verringerung der Lebensdauer des Komplexes: das Zeitfenster für das Abfließen der Energie wird geringer.

Weiteren Einblick in die Dynamik dieser Reaktion erlauben die Ergebnisse zur Rotationsanregung des Produktes IF. Die in Tab. 2.3 aufgeführten Rotationstemperaturen in den verschiedenen Schwingungszuständen weisen als einheitliche Tendenz eine Zunahme mit steigender Stoßenergie auf. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, welche Faktoren zur Rotationsanregung des Produktes beitragen. Zunächst gilt die Drehimpulserhaltung, wobei sich der Gesamtdrehimpuls zusammensetzt aus dem Bahndrehimpuls und der Rotationsbewegung der beteiligten Moleküle. Vor dem Stoß ist das der Bahndrehimpuls von $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$ sowie die Rotation des CF_3I , nach dem Stoß der Bahndrehimpuls von $\text{IF} + \text{CF}_3$ und die Rotation beider Produktteilchen. Der Bahndrehimpuls ist das Produkt aus reduzierter Masse, relativer Geschwindigkeit der stoßenden Teilchen und Stoßparameter. Als letzterer wird der Abstand bezeichnet, in welchem die Partner bei vollständig fehlender Wechselwirkung aneinander vorbeifliegen würden [1]. Durch Erhöhung der Translationsenergie eines der Stoßpartner nimmt die relative Geschwindigkeit und folglich auch der Drehimpuls des Systems zu. Beim Zerfall ist daher mehr Rotationsanregung der Produkte zu erwarten.

Bei einer völlig nach einem komplexen Mechanismus ablaufenden Reaktion würde man eine statistische Rotationsenergieverteilung erwarten. Für diese ist

anzunehmen, daß in jedem Schwingungszustand die mittlere Rotationsanregung ($\langle f'_R(v) \rangle = E'_{\text{rot}}(v)/E_{\text{tot}}$) proportional ist zu der zur Verfügung stehenden Energie ($E_{\text{tot}} - E'_v = 1 - f'_v$) [42]:

$$\langle f'_R(v) \rangle = \langle g'_R \rangle (1 - f'_v) \quad (2.20)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\langle g'_R \rangle$ beträgt im statistischen Modell I, welches das CF_3 -Radikal als Atom behandelt, 0,40 [42] und im Modell II, das eine vollständige Rotationsanregung dieses Fragments postuliert, 0,25 [35].

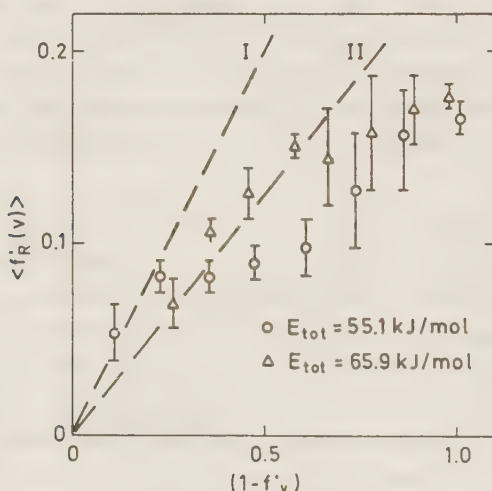


Abb. 2.15: Mittlere Rotationsanregung $\langle f'_R(v) \rangle$ des Produktes IF in verschiedenen Vibrationszuständen als Funktion von $(1 - f'_v)$

Das Diagramm in Abb. 2.15 zeigt nun, daß sich die Rotationsanregung der Produkte bei beiden Stoßenergien nur teilweise mit dem letzteren Modell beschreiben läßt. Vielmehr ergeben sich deutliche Abweichungen in niedrigen Schwingungszuständen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß diese Modelle nur die zur Verfügung stehende Energie, nicht aber die Drehimpulserhaltung berücksichtigen. $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$ entspricht der Massenkombination Leicht+Schwer-Schwer, für die nach

Polanyi keine hohe Rotationsanregung des Produktes Leicht-Schwer zu erwarten ist [43]. Der Grund hierfür liegt darin, daß zwei schwere Teilchen (CF_3 und IF) entstehen, wodurch sich ein hoher Bahndrehimpuls der Produkte ergibt. Eine volle Rotationsanregung von IF ebenso wie von CF_3 ist daher nicht möglich. Dieser Effekt tritt besonders in niedrigen Schwingungszuständen auf, wo prinzipiell eine hohe Energie für die Rotationsanregung zur Verfügung steht, diese Anregung jedoch letztlich durch die Drehimpulserhaltung verhindert wird. Dadurch entsteht das in Abb. 2.15 beobachtete Sättigen der Rotationsanregung in diesen Zuständen. In den HF -bildenden Reaktionen von F -Atomen mit Kohlenwasserstoffen, auf die diese Modelle ursprünglich erfolgreich angewandt worden waren, besteht diese Beschränkung nicht, da hier die Massen der Reaktanden und der Produkte ähnlich sind [40].

Aufgrund dieser Ergebnisse zur Beschränkung der Rotationsanregung der Produkte in der Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I}$ wird deutlich, daß die gute Übereinstimmung der gemessenen Schwingungsverteilung mit Modell II vorsichtig zu interpretieren ist. Eine ausschließliche Anregung der Rotationsfreiheitsgrade des CF_3 liegt wahrscheinlich nicht vor. Vielmehr werden zusätzlich Schwingungsfreiheitsgrade angeregt. Dies ist in Übereinstimmung mit den RRKM-Berechnungen von Farrar und Lee, die eine große Bedeutung der Regenschirmschwingung des Methylradikals nahelegen. Unbeeinflusst bleibt jedoch die Interpretation, daß mit steigender Translationsenergie und damit einhergehender kürzerer Lebensdauer des Stoßkomplexes die interne Anregung des CF_3 -Radikals verringert wird.

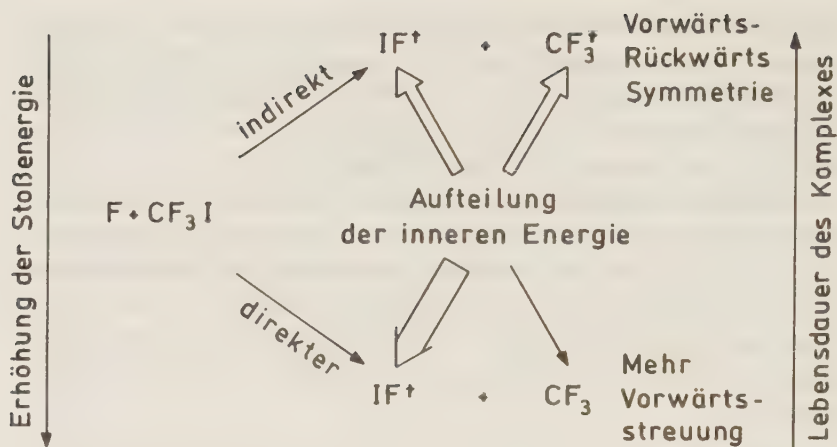


Abb. 2.16: Schematische Darstellung des Einflusses der Stoßenergie auf die Dynamik der Reaktion $F + CF_3I$

2.6. ZUSAMMENFASSUNG

Bei Erhöhung der Stoßenergie im System $F + CF_3I$ findet sich eine erhöhte Rotations- und Vibrationsanregung im Produkt IF wieder. Ein Vergleich mit statistischen Modellen zeigt, daß hier keine vollständig statistischen Rotationsbesetzungen vorliegen, die Vibrationszustandsbesetzungen des IF sich jedoch erwarteten Verteilungen annähern, sofern eine interne Anregung des CF_3 -Fragments berücksichtigt wird. Dabei nimmt der Grad dieser Anregung mit steigender Stoßenergie ab.

Die Ergebnisse zur Dynamik dieser Reaktion lassen sich zu dem Schema in Abb. 2.16 zusammenfassen. Mit steigender Stoßenergie findet ein Wechsel von einem komplexen zu einem mehr direkten Mechanismus statt. Es findet sich dann statt einer Vorwärts-Rückwärtssymmetrie ein größerer Anteil von Produktmolekülen in Vorwärtsrichtung. Der Anteil der Translationsanregung der Produkte erhöht sich, gleichzeitig nimmt die interne Anregung des IF zu. Die interne Anregung des CF_3 muß daher abnehmen. Ursache ist eine Verkürzung der Lebens-

dauer des Stoßkomplexes bei Erhöhung seines Energieinhaltes. Die Verringerung der Zeitdauer, in der die Energieaufteilung zwischen den Produkten erfolgen kann, führt dazu, daß ein größerer Anteil der Reaktionsenergie in der neu gebildeten Bindung des IF-Moleküls verbleibt.

3. Die Reaktion von F-Atomen mit adsorbiertem Jod auf einer LiF(001)-Oberfläche

3.1. EINFÜHRUNG

Wie in Kap. 2. beschrieben, stellt das System $F + CF_3I$ ein Modellsystem für die detaillierte Untersuchung einer Reaktion dar, die bei thermischen Stoßenergien über einen komplexen Mechanismus abläuft. Während der relativ langen Lebensdauer des Reaktionszwischenzustandes erfolgt eine Umverteilung der Energie, und man findet bei thermischen Stoßenergien im wesentlichen statistische Produktzustandsverteilungen.

Im Bereich der Interhalogenreaktionen gibt es jedoch auch Vertreter einer zweiten wichtigen Klasse von Reaktionen, die ebenfalls auf einer kovalenten Potentialfläche ablaufen, nämlich der direkten Reaktionen. Im allgemeinen gilt, daß direkte Reaktionen dann bevorzugt sind, wenn wenige Atome beteiligt sind, der Stoßkomplex also wenige Freiheitsgrade aufweist, und wenn eine große Gesamt-exoergizität vorliegt [1]. Ein typisches Beispiel ist die Reaktion $F + H_2$, bei der der mittlere Anteil der Energie, der in Schwingungsanregung des Produktes HF geht ($\langle f'(v) \rangle$), 0,66 beträgt [44]. Daher waren auch die stark exothermen Reaktionen von F-Atomen mit I_2 , IBr und ICl Gegenstand mehrerer Untersuchungen unter Einzelstoßbedingungen [35, 45-52]. In den Arbeiten zur internen Energieverteilung wurde das Produkt IF in hohen Vibrationszuständen gefunden. Die Verteilungen sind invertiert und die Schwingungszustände sind bis zur Exoergizitätsgrenze besetzt (siehe Abb. 3.1 für $F + I_2$, [47]).

Das Gesagte gilt zunächst nur für Reaktionen in der Gasphase. Ist es nun möglich, solche Austauschreaktionen vom Typ $A + BC$ auch dann zu untersuchen, wenn der molekulare Partner, also BC, an einer Oberfläche adsorbiert ist? Als Modellsystem kann hier die Reaktion $F + I_{2,ad}$ dienen. Es stellt sich dann die Frage, ob wiederum, wie in den Gasphasenreaktionen, Jodmonofluorid als Produkt nachweisbar ist, obwohl dieses Molekül in kondensierter Phase instabil ist gegenüber Disproportionierung in molekulares Jod und höhere Jodfluoride [53]. Wenn IF tatsächlich das Produkt darstellt, wie sieht dann die interne Zustandsverteilung aus? Wirkt die Oberfläche in der Reaktion $F + I_{2,ad}$ ähnlich wie der Rest CF_3 in der Reaktion $F + CF_3I$ als Wärmebad, so daß als Ergebnis der Verlängerung

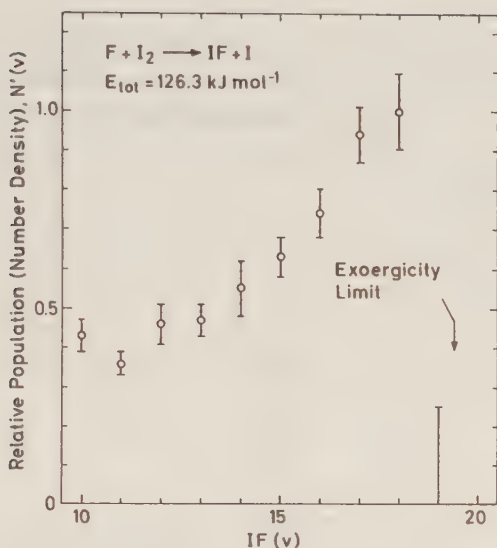


Abb. 3.1: Ausschnitt aus der Produktvibrationsverteilung für die Gasphasenreaktion $F+I_2$, nach Trickl und Wanner [47]

der Lebensdauer des Stoßkomplexes eine statistische Energieverteilung zwischen dem Festkörper und dem Produkt IF zustandekommt? Auf diese Fragen lassen sich von vorneherein keine Antworten geben, da über die Dynamik solcher Reaktionssysteme sehr wenig bekannt ist [6]. Prinzipiell sollten Experimente mit der Kombination aus LIF und Molekularstrahlen geeignet sein, Antworten auf die angeschnittenen Fragen zu ermöglichen.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente an diesem heterogenen Reaktionssystem und die daraus ableitbaren Schlußfolgerungen dargestellt; in dem sich anschließenden Kapitel 4. wird auf die sich daraus ergebenden Konsequenzen für das Verständnis der Gasphasenprozesse eingegangen.

3.2. EXPERIMENTELLES

Für die Untersuchung des heterogenen Reaktionssystems $F + I_2$ wurde eine Anordnung gewählt, die es erlaubt, das Produkt IF in der Gasphase mittels LIF zustandsspezifisch zu detektieren, bei gleichzeitiger Kontrolle der Reaktandenflüsse auf die Oberfläche und deren Temperatur. Abb. 3.2 zeigt die schematische Darstellung dieser Anordnung.

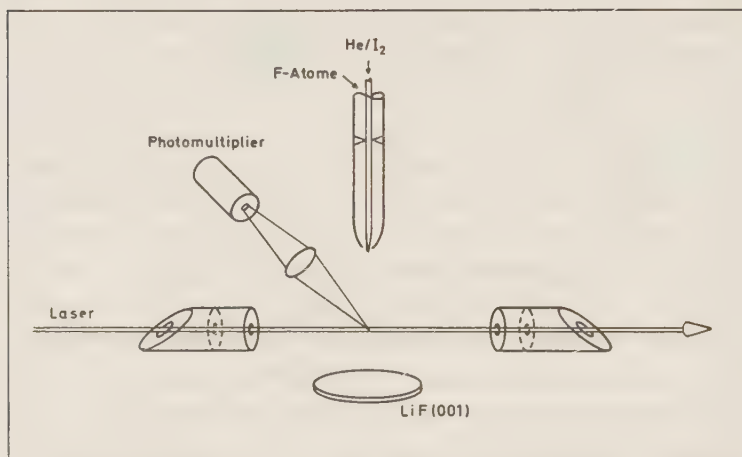


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Eine konzentrische Düsenanordnung ist senkrecht auf eine Lithiumfluorid (001)-Spaltfläche gerichtet und ermöglicht es, die beiden Reaktanden sowohl gleichzeitig als auch in zeitlicher Folge der Oberfläche anzubieten. Diese Anordnung ist wiederum in die einstufige kryogen gepumpte Vakuumkammer (Kap. 2.3.2, Abb. 2.4, S. 17) integriert. Parallel zur Oberfläche und in Höhe des halben Abstandes zwischen Oberfläche und Düsenöffnung (12 mm) wird der Strahl des kontinuierlichen, linearen Farbstofflasers geführt. Mit Ausnahme einer Messung mit dem Farbstoff LD 700 (710 - 850 nm) wird er für dieses Experiment im Bereich zwischen 470 und 500 nm (Coumarin 102) betrieben. Die Fluoreszenz der in der Gasphase angeregten IF-Moleküle wird in der beschriebenen Weise (Kap. 2.3.1,

Abb. 2.2, S. 14) detektiert und aufgezeichnet.

Die konzentrische Düsenanordnung (Abb. 3.3) besteht aus einem inneren Rohr ($\varnothing_{\text{aussen}} = 5 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{innen}} = 3 \text{ mm}$), dessen Ende zu einer Düse mit $\varnothing_{\text{innen}} = 0,75 \text{ mm}$ ausgezogen ist, und einem äußeren Rohr ($\varnothing_{\text{aussen}} = 14 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{innen}} = 12 \text{ mm}$) mit einer Düsenöffnung von 3 mm. Die Öffnung des inneren Rohres liegt um 1,4 mm außerhalb der des äußeren. Als Material findet Quarzglas Verwendung, das eine ausreichend lange Lebensdauer in Gegenwart von F-Atomen bei den auftretenden Drücken aufweist. Das äußere Rohr entspricht der effusiven F-Atomquelle, die in Kap. 2.3.2 beschrieben worden war, ist jedoch ergänzt durch ein Führungssystem für das innere Rohr, sowie durch ein radiales Ringdichtsyste(m) (Viton) gegen Atmosphäre an der Durchführung.

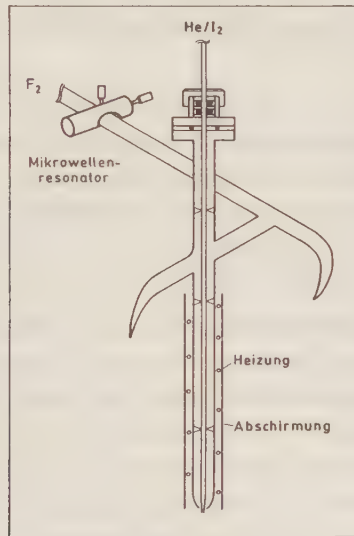


Abb. 3.3: Konzentrische Düsenanordnung

Der innerhalb der Vakuumapparatur befindliche Teil des Düsensystems muß durch eine um das Rohr gewickelte Widerstandsheizung erwärmt werden,

um Wärmeabgabe durch Strahlung zu den Kaltwänden zu kompensieren. Anderenfalls würde die innere Joddüse zusetzen. Ein geschwärztes Quarzrohr schirmt das Detektionssystem gegen das Störlicht der Mikrowellenentladung ab.

Außerhalb der Vakuumapparatur wird eine bei Raumtemperatur gesättigte He/I₂-Mischung bereitete, indem Helium (Reinheit 5.0) durch eine mit feingeriebenem Jod (Merck-Schuchart, doppelt subl., p. a.) gefüllte Glassäule (Länge 100 mm, $\varnothing_{\text{innen}} = 6$ mm) geleitet wird. Diese He/I₂-Mischung wird über eine Teflonleitung der inneren Düse zugeführt. Geht man von einem Dampfdruck des Jods von 0,6 mbar bei Raumtemperatur [54] und einer vollständigen Sättigung aus, so beträgt der I₂-Anteil in He ca. 0,06 %. Der I₂-Fluß besitzt im verwendeten Bereich eine lineare Abhängigkeit vom He-Fluß, was durch eine Kalibrierungsmessung mittels der laserinduzierten Jodfluoreszenz bei 500 nm nachgewiesen werden konnte. Die Flüsse von He wie von F₂ werden mit Flußmessern (Teledyne-Hastings Raydist) kontrolliert.

Aus dem Abstand Düse - Oberfläche von 25 mm und der Annahme einer cos-Funktion für die Winkelverteilung des aus dieser effusiven Düse austretenden Strahles läßt sich gemäß Gl. 2.5 abschätzen, daß pro SCCM $0,1 \cdot 10^{14}$ I₂-Moleküle (entsprechend 1/50 Monolage) pro Sekunde auf die Oberfläche auftreffen. Eine analoge Rechnung für den gleichfalls effusiven F-Atomstrahl ergibt einen Wert von $20 \cdot 10^{14}$ Teilchen pro Sekunde und SCCM.

Entscheidend für die Wahl der Oberfläche ist, daß sie wohl-definiert sein und dies auch unter den experimentellen Bedingungen bleiben soll. Das bedeutet, sie muß sowohl resistent gegen die Reaktanden (Jod, Fluor) sein, als auch bei dem in der Kammer herrschenden Hintergrunddruck von $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ mbar sauber bleiben. Aufgrund dieser Anforderungen entfallen Metall- und Halbleiteroberflächen und es verbleiben nur Salzflächen. Verwendet wird eine LiF (001)-Spaltfläche.

Um die Fläche heizen und kühlen zu können, wurde die in Abb. 3.4 gezeigte Halterung entwickelt. Diese Halterung besteht aus einem Kupferteller, auf dessen Rückseite ein Thermokoaxialkabel (Philipps) hart aufgelötet ist. In gleicher Weise ist entlang der Stirnseite ein Kupferrohr befestigt, das wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder gekühltem gasförmigem Stickstoff durchströmt werden kann. Der im Vakuum sehr schlechte Wärmeübergang zwischen Kupfer und

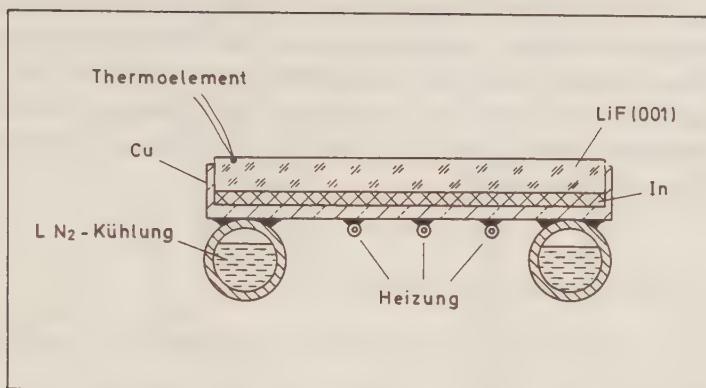


Abb. 9.4: Halterung für die LiF (001)-Spaltfläche

Spaltfläche (Korth, 30 mm x 3 mm) wird durch eine Zwischenschicht aus Indiumfolie von 0,3 mm Dicke entscheidend verbessert. Am oberen Rand der Spaltfläche wurde ein Loch von 1 mm Tiefe gebohrt, in dem ein Ni/CrNi-Thermoelement mittels eines Keramikklebers (Haldenwanger) befestigt ist.

Die Oberflächentemperatur kann zwischen 100 K und 430 K variiert werden, wobei die untere Grenze durch die Effektivität der Stickstoffkühlung, die obere Grenze durch den Schmelzpunkt des Indiums bei 445 K gegeben ist. Die Trägheit dieser Anordnung erwies sich als hinreichend gering, um auch Untersuchungen durchführen zu können, bei denen während der Messung die Temperatur variiert wird. Um trotzdem mögliche Effekte durch entstehende Temperaturgradienten innerhalb des LiF-Kristalls abschätzen zu können, wurden mehrere Vergleichsmessungen durchgeführt, bei denen die Temperatur der Probe konstant gehalten wurde. Nach dem erstmaligen Einbau in die Vakuumapparatur wurde die Fläche 36 Stunden bei 430 K getempert, um etwaige vorhandene Verschmutzungen zu entfernen.

Im Zuge der Untersuchungen am Reaktionssystem $F + I_{2,ad}$ wurde eine intensive, oberflächeninduzierte Chemilumineszenz erstmals beobachtet (Zählrate $\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$). Es gelang diese spektral zu zerlegen, indem zwischen Linsensy-

stem und Photomultiplier ein Monochromator (Jobin Yvon, H 25) mit einem Reflexionsgitter mit einer Gitterkonstanten von 1200 Linien/mm als dispersivem Element gesetzt wurde. Bei einer Spaltöffnung von 1 mm läßt sich eine Auflösung von 1 nm erzielen. Dies entspricht der von Trautmann zur Messung von Übergangswahrscheinlichkeiten im IF-Molekül verwendeten und dort näher beschriebenen Anordnung [18].

3.3. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

3.3.1. DIE REAKTION VON F-ATOMEN MIT KONDENSIERTEN JODSCHICHTEN

In einer ersten Serie von Experimenten wurde bei einer Oberflächentemperatur gearbeitet, bei der man davon ausgehen kann, daß sich Jod in kondensiertem Zustand befindet. Dies sollte für Temperaturen unter 250 K der Fall sein. Durch das innere Düsenrohr läßt sich dann Jod in kontrollierter Weise in unterschiedlich dicken Schichten aufkondensieren. Unter der Annahme eines konstanten Haftkoeffizienten von 1 und Kenntnis des Jodflusses auf die Oberfläche lassen sich die erzeugten Schichtdicken abschätzen. Ein Standardkubikzentimeter (SCC) der He/I₂-Mischung entspricht demnach einer Schichtdicke von etwa einer Monolage.

Zündet man nun die Mikrowellenentladung in molekularem Fluor und erzeugt so einen Strahl von F-Atomen, der auf die Jodschicht auftrifft, so läßt sich zunächst kein IF in der Gasphase mittels laserinduzierter Fluoreszenz nachweisen. Entweder findet keine Reaktion unter Bildung von IF statt oder das Produkt tritt nicht in die Gasphase über.

Die Verhältnisse ändern sich jedoch, wenn man die Temperatur der Oberfläche langsam erhöht. Wie in Abb. 3.5 gezeigt, tritt IF dann bei Temperaturen über 200 K in der Gasphase im Schwingungsgrundzustand ($v=0$) des elektronischen Grundzustandes auf. Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde die Intensität der Bandenköpfe der (4,0)- und (5,0)- Übergänge des IF als Maß für die Bildungsrate dieses Moleküls verwendet. Sie weist einen starken Anstieg mit steigender Oberflächentemperatur auf und bricht unter Raumtemperatur plötzlich ab.

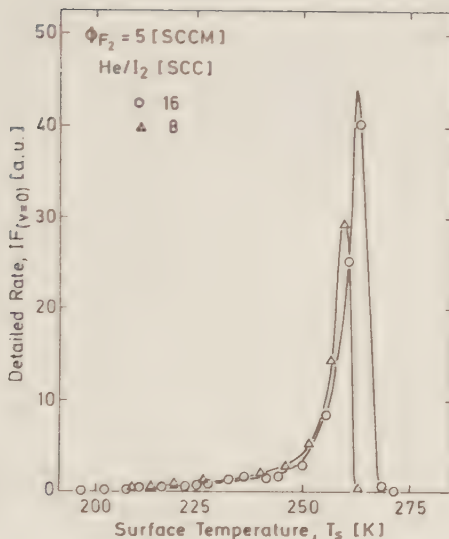


Abb. 9.5: Bildung von $IF(v=0)$ in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur in der Reaktion von F-Atomen mit Jodschichten

Die ca. 10 Monolagen starke Schicht aus kondensiertem Jod wird von den F-Atomen unter Bildung des flüchtigen IF angegriffen, und zwar bis zur vollständigen Entfernung des Kondensats, wodurch der scharfe Abbruch bedingt ist. Es handelt sich also hier um einen Ätzprozeß. Erhöht man die Jodschichtdicke, so verschiebt sich dieser Abbruch wie erwartet zu höheren Oberflächentemperaturen. Allerdings erreicht man bei knapp unter 270 K eine Grenze, die selbst bei noch höheren Schichtdicken nicht überschritten wird. Bei diesen Temperaturen konkurriert die thermische Desorption des Jods mit dem Ätzprozeß, was sich durch das Auftreten der starken laserinduzierten Jodfluoreszenz bei 500 nm bemerkbar macht. Dieses Auftreten von I_2 in der Gasphase wird ebenfalls beobachtet, wenn man in der Anstiegsphase der IF-Bildung (z. B. bei 250 K) die Mikrowellenentladung ausschaltet und keine F-Atome mehr für den Prozeß zur Verfügung stehen. In diesem Fall

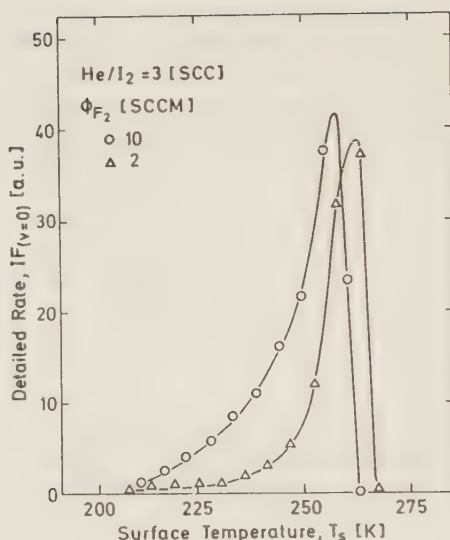


Abb. 3.6: Temperaturabhängigkeit der Ätzrate bei zwei verschiedenen F-Atomflüssen

desorbiert dann das verbliebene I₂. Damit läßt sich zeigen, daß F₂-Moleküle in diesem Temperaturbereich zu keinen nachweisbaren Mengen an IF führen; ein Ätzprozeß unter Bildung von IF findet im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht statt. Hält man die Jodschichtdicke konstant und erhöht den Fluß der auf diese Schicht auftreffenden F-Atome um den Faktor 5, so zeigt Abb. 3.6, daß im Temperaturbereich bis 260 K eine deutlich größere Menge an IF produziert wird, allerdings wird der dem Verhältnis der Flüsse entsprechende Wert nicht ganz erreicht. Ein markanter Unterschied liegt im Abbruchverhalten. Wie man auch erwarten würde, ist der Ätzprozeß im Falle eines höheren Angebots an angreifenden Teilchen früher beendet; der Abbruch liegt bei tieferen Temperaturen.

Die analoge Situation liegt vor, wenn man das Aufheizen der Oberfläche unterbricht und die Temperatur bei einem Wert konstant hält, bei dem der Ätzprozeß schon merklich eingesetzt hat (Abb. 3.7). Auch hier ist bei einem

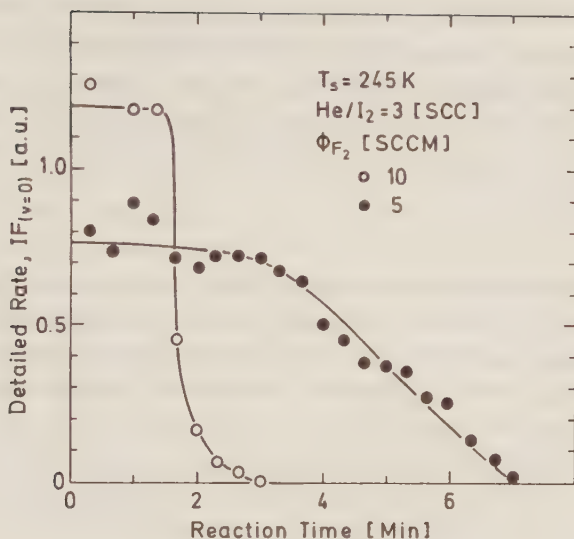


Abb. 3.7: Zeitlicher Verlauf des Ätzprozesses bei zwei verschiedenen F -Atomflüssen

höheren F -Atomfluß die Bildungsrate des IF pro Zeiteinheit höher, der Abbruch erfolgt früher und ist steiler.

In einem solchen Experiment kann man nun versuchen, Information über die Verteilung der inneren Energie im Produkt IF zu gewinnen, indem man rotationsaufgelöste LIF -Spektren aufnimmt. Eine Analyse ergibt eine Rotationstemperatur, die unter 300 K liegt und damit auf jeden Fall wesentlich geringer ist, als man üblicherweise bei Reaktionen vom Typ $\text{A}+\text{BC}$ in der Gasphase findet [1]. Eine genauere Analyse ist jedoch unter obigen experimentellen Bedingungen nicht möglich, da das Signal starken Schwankungen unterworfen ist. Der Grund hierfür liegt in der starken Abhängigkeit der IF -Bildung von der Oberflächentemperatur. Aufgrund der relativ großen Masse des verwendeten Kristalls und seiner Halterung ist eine genaue Regelung der Temperatur nicht möglich.

Dies und die Tatsache, daß der für die Untersuchung der Reaktion zur Verfügung stehende Temperaturbereich stark beschränkt ist, wobei die Grenzen auf der einen Seite durch die erst bei 200 K einsetzende Reaktion, auf der anderen Seite durch die thermische Desorption des Jods vorgegeben sind, legen den Einsatz einer anderen experimentellen Variante nahe, die im folgenden Paragraphen beschrieben wird.

Zusammenfassend lassen sich jedoch an dieser Stelle schon folgende Ergebnisse festhalten: Es existiert eine Reaktion von F-Atomen mit kondensiertem Jod unter Bildung von gasförmigem IF. Dieser Prozeß ist stark temperaturabhängig und setzt erst oberhalb von 200 K mit nachweisbarer Effizienz ein. Die Tatsache, daß IF hier als Produkt auftritt, ist schon insofern bemerkenswert, als dieses Molekül in kondensiertem Zustand thermodynamisch instabil gegenüber Disproportionierung ist [53]. Seine Konzentration und damit direkt verknüpft auch die Aufenthaltsdauer an der Oberfläche müssen daher entsprechend gering sein, um mit diesem Prozeß konkurrieren zu können.

Die Tatsache, daß die Reaktion an Jodsichten abläuft, also unter Verhältnissen, bei denen den angreifenden F-Atomen keine Adsorptionsplätze auf dem Substrat zur Verfügung stehen, legt nahe, daß es sich um eine direkte Reaktion zwischen F-Atomen und dem molekularen Jod handelt. Dies entspräche einem Mechanismus nach Eley-Rideal. Ein der Reaktion vorgelagerter, dissoziativer Adsorptionsschritt der F_2 -Moleküle, wie ihn ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus aufweisen würde, scheint nicht stattzufinden. Dies zeigt sich daran, daß innerhalb der Empfindlichkeit des Experiments keine Reaktion von molekularem Fluor mit kondensierten Jodsichten unter Bildung von IF nachgewiesen werden konnte.

3.3.2. DIE REAKTION VON FLUORATOMEN MIT ADSORBIERTEM JOD UNTER STATIONÄREN BEDINGUNGEN

3.3.2.1. DER NACHWEIS DER OBERFLÄCHENINDUZIERTEN BILDUNG VON IF IM SCHWINGUNGSGRUNDZUSTAND

Um die Reaktion von Fluoratomen mit Jod, das an einer Oberfläche haftet, auch bei höheren Temperaturen oberhalb des Kondensationspunktes von I_2 untersuchen zu können, muß unter Bedingungen gearbeitet werden, bei denen der Oberfläche permanent Jod angeboten wird, um eine konstante Bedeckung aufrechtzuerhalten. Dies ist mit der beschriebenen konzentrischen Düsenanordnung (Abb. 3.3) in einfacher Weise möglich, indem gleichzeitig sowohl die He/I_2 -Mischung als auch die F-Atome auf die Oberfläche gerichtet werden.

Bei diesem Vorgehen ist allerdings zu berücksichtigen, daß hier nicht nur der zu untersuchende Oberflächenprozeß abläuft, sondern gleichzeitig auch die Reaktion $F+I_2$ im Spannungsbereich der Düsen stattfindet. Effizienz und Produktenergieverteilung dieses parallelen Prozesses müssen daher vorher untersucht werden, indem LIF-Spektren ohne Anwesenheit der Oberfläche aufgenommen werden.

Hierzu wurde sowohl zwischen 480 und 500 nm zur Bestimmung der Population in $v=0$ und $v=1$, als auch zwischen 710 und 850 nm gemessen, um gleichzeitig Information über die Besetzung der hohen Schwingungszustände $v=9$ bis $v=19$ zu erhalten. Im dazwischenliegenden Wellenlängenbereich wird eine Messung durch die hohe und gleichzeitig strukturierte Jodfluoreszenz unmöglich. Die Anpassung der beiden Meßbereiche erfolgte durch den Vergleich der Signalintensitäten mit denen für die Reaktion $F+ICl$. Hier ist eine Populationsanalyse in allen besetzbaren Schwingungszuständen von $v=0$ bis $v=11$ durchführbar (siehe Kap. 4.2.2.2). Das Ergebnis der Verteilungsmessung für $F+I_2$ ist in Abb. 3.8 gezeigt.

Der hintere Zweig der Verteilung stimmt sehr gut mit den unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen bestimmten Werten (Abb. 3.1) überein [47]. Es handelt sich um eine invertierte Verteilung und die Gesamtverteilung ist wiederum bimodal, d.h. sie weist zwei Maxima auf. Auf den Ursprung der Populationen in $v=0, 1$ und auf die Bedeutung dieses Ergebnisses für das Verständnis der Gasphasenreaktion wird ausführlich in Kap. 4. eingegangen werden.

Soweit also die Produktenergieverteilung, wie sie als Folge der Reaktion

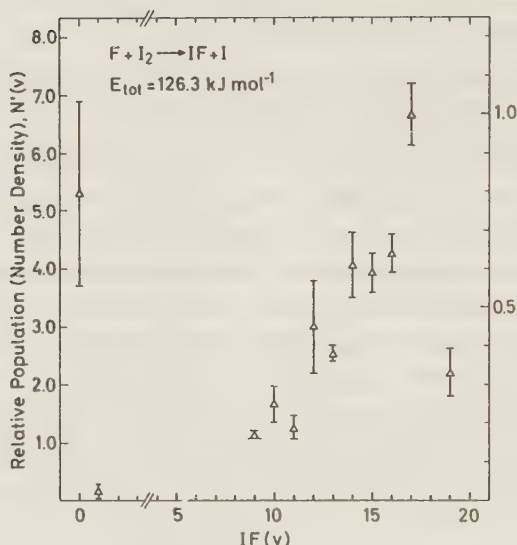


Abb. 3.8: Produktvibrationsverteilung der in der Reaktion $F+I_2$ im Entspannungsbereich der konzentrischen Düsenanordnung gebildeten IF-Moleküle

im Entspannungsbereich der konzentrischen Düsenanordnung entsteht. Wie verändern sich nun die Populationen in den einzelnen Schwingungszuständen, wenn die Reaktanden (F-Atome und I_2 -Moleküle) zusammen mit den in ihren Dichten wesentlich niedrigeren Produkten (IF, I-Atome) auf die Oberfläche auftreffen?

Abb. 3.9 zeigt den Einfluß der Oberfläche in Abhängigkeit von deren Temperatur für drei verschiedene Quantenzustände. Für hohe Schwingungszustände ändert sich über den gesamten Bereich der Oberflächentemperatur weder die Gesamtintensität, noch das Verhältnis der Populationen in verschiedenen Quantenzahlen. Der hintere Zweig der Verteilung der aus der Reaktion $F+I_2$ entstehenden IF-Moleküle ist daher eindeutig nicht durch Oberflächenprozesse verursacht.

Die Intensität des Signals für IF in $v=0$ ändert sich ebenfalls nicht durch die

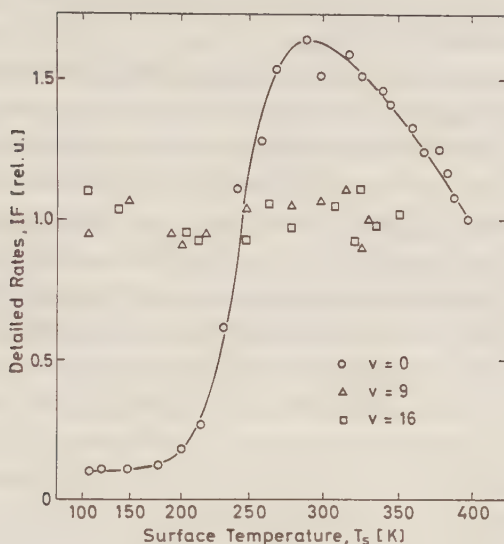


Abb. 9.9: Abhängigkeit der Besetzungsdichte in drei verschiedenen Vibrationszuständen von der Oberflächentemperatur

Anwesenheit der Oberfläche, solange deren Temperatur niedriger als 200 K liegt. Ein drastischer Effekt tritt jedoch auf bei höheren Temperaturen. Bei 200 K und darüber induziert die Oberfläche die Bildung von IF im Schwingungsgrundzustand und folglich ist auch das Besetzungsverhältnis zwischen den beiden Zweigen der Vibrationsverteilung stark abhängig von der Temperatur der Oberfläche, auf die die Reaktanden I_2 -Moleküle und F-Atome auftreffen.

Entscheidend für die Zuverlässigkeit der Aussagen, die im folgenden durch die Experimente unter stationären Bedingungen gewonnen werden, ist, wie stark die Produktenergieverteilung der Reaktion im Entspannungsbereich der Düsenanordnung durch die Anwesenheit der Oberfläche modifiziert wird. Die Verhältnisse sind in dem hier untersuchten System sehr günstig; die Population in $v=0$ nimmt unter dem Einfluß der Oberfläche um mehr als eine Größenordnung zu. Wäre der Oberflächeneffekt geringer, so wäre es unmöglich,

die Oberflächenreaktion zu separieren von verschiedenen anderen Einflüssen, die nachstehend kurz diskutiert seien.

So ist es denkbar, daß sich Änderungen der Gesamtverteilung durch Streuung von in der Gasphase gebildeten IF-Molekülen an der Oberfläche ergeben, die zurück ins Detektionsvolumen gelangen. Während des Streuprozesses können sowohl Vibrations- und Rotations- als auch Translationsrelaxation auftreten.

Im Fall von Vibrationsrelaxation würde man erwarten, daß die Verteilung zu niedrigeren Schwingungsquantenzahlen hin verschoben wird. Dies ist hier jedoch nicht der Fall, das Verhältnis der Populationen im hinteren Zweig der Verteilung bleibt unverändert. Eine kollektive Relaxation der IF-Moleküle in hohen v -Zuständen zu $v=0$ in einem Stoß mit der Oberfläche ist sehr unwahrscheinlich angesichts der geringen Effektivität der Vibrationsrelaxation bei Streuung an Oberflächen [5] und der vergleichsweise langsamen Stoßrelaxation des IF-Moleküls in der Gasphase [55].

Da mit der Methode der LIF nicht Produktflüsse sondern Dichten gemessen werden, könnten unter Umständen Moleküle, die in der Gasphase mit hoher Translation gebildet werden und daher ein relativ zu ihrer tatsächlichen Bildungsrate zu kleines Signal liefern, nach dem Stoß mit der Oberfläche ihre Translationsenergie verloren haben und dadurch eine höhere Nachweiswahrscheinlichkeit aufweisen. In den Experimenten ohne die Gegenwart der Oberfläche wurde jedoch bereits eine beginnende Rotationsrelaxation der Produktmoleküle beobachtet; man kann daher davon ausgehen, daß in der verwendeten konzentrischen Düsenanordnung wahrscheinlich bereits eine vollständige Translationsrelaxation vorliegt.

Um den möglichen Beitrag der Vibrations- und Translationsrelaxationsprozesse zum beobachteten Oberflächeneffekt abschätzen zu können, muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß sich die Dichten vor und nach der Streuung üblicherweise aufgrund der breiten Streuwinkelverteilung um mehr als zwei Größenordnungen unterscheiden. Das beobachtete Verhalten von IF in $v=0$ in Abhängigkeit von der Oberfläche läßt sich daher so nicht erklären und es verbleibt nur die Existenz eines reaktiven Oberflächenprozesses, gemäß dem F-Atome adsorbiertes Jod unter Bildung von flüchtigem IF angreifen.

Für diesen IF-bildenden Prozeß ist die Anwesenheit von F-Atomen in der Gas-

phase notwendige Voraussetzung. Wird nämlich die Mikrowellenentladung abgestellt, treffen also in erster Linie nur F_2 -Moleküle auf die Oberfläche bzw. auf das Adsorbat, so nimmt das beobachtete Signal für $IF(v=0)$ um den Faktor 100 ab. Schwellentemperatur und Maximum der Bildungsrate liegen jedoch bei der gleichen Oberflächentemperatur. Dies deutet darauf hin, daß das verbliebene Signal durch F-Atome verursacht wird, die im Gleichgewicht bei einer Temperatur von 300 K und einem Druck von ca. 0,1 mbar in reinem F_2 enthalten sind (1%) und aus den Düsen kommend auf die Oberfläche auftreffen. Eine dissoziative Adsorption von F_2 an LiF (001) und eine nachfolgende Reaktion mit adsorbiertem Jod ist auf jeden Fall wesentlich ineffektiver für die Bildung von $IF(v=0)$ als die Reaktion mit vorher in der Gasphase gebildeten F-Atomen. Dies ist in Übereinstimmung mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Ergebnissen für die Reaktion von Fluor mit Jodschichten.

In der Gasphase sind eine Reihe weiterer IF-bildender F-Atomreaktionen bekannt, und zwar sowohl mit den Interhalogenen ICl und IBr [47, 52] als auch mit den unterschiedlichsten organischen Jodiden (z.B. CF_3I , C_3H_5I) [35, 36, 56]. Um festzustellen, inwieweit diese Oberflächenreaktion eine Besonderheit des I_2/F -Systems darstellt, wurden mehrere Experimente durchgeführt mit ICl und CF_3I als Vertreter der anorganischen bzw. organischen Jodide. In diesen Fällen wurden keine He/Jodid-Mischungen sondern die Reinsubstanzen verwendet; die verwendeten Jodidflüsse sind daher um zwei bis drei Größenordnungen höher und ein direkter quantitativer Vergleich mit den Ergebnissen der Reaktion mit molekularem Jod schwierig.

Die Ergebnisse sind in Abb. 3.10 dargestellt; zum Vergleich ist zusätzlich das Reaktionssystem $F+I_{2,ad}$ mit einbezogen.* In allen Fällen erkennt man das Auf-

* Die in Abb. 3.9 und 3.10 gezeigten Abhängigkeiten der Bildungsrate von IF in $(v=0)$ von der Oberflächentemperatur beziehen sich auf die Gesamtpopulation der Produktmoleküle in $v=0$, also summiert über alle Rotationszustände. Da sich die Rotationsverteilung mit der Oberflächentemperatur ändert (siehe nächstes Kapitel) muß bei Verwendung der Intensität der Bandenköpfe als Maß für die Bildungsrate deren Konturänderung mit der Rotations-temperatur Berücksichtigung finden. Dies geschieht unter Verwendung des Simulationsprogrammes.

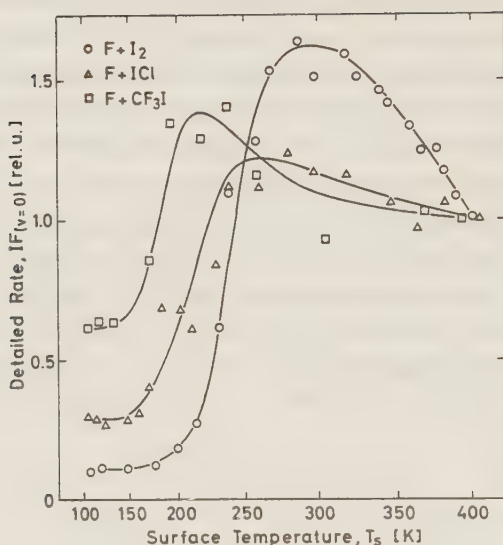


Abb. 3.10: Abhängigkeit der Bildungsrate von $IF(v=0)$ von der Oberflächentemperatur in der Reaktion von F-Atomen mit I_2 , ICl und CF_3I

treten einer Oberflächenreaktion. Die Schwellwerte für die drei Reaktionen differieren geringfügig und bewegen sich in einem Temperaturintervall von 40 K. Die Steilheit des Anstiegs der Bildungsrate von $IF(v=0)$ ist in allen drei Fällen ähnlich. Der durch die $LiF(001)$ -Fläche induzierte Effekt ist jedoch in deutlicher Weise unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Relation zwischen dem durch diesen Effekt produzierten $IF(v=0)$ -Signal und dem für die im Spannungsbereich der konzentrischen Düsenanordnung selbst erzeugten IF -Moleküle beträgt im System $F+I_{2,ad}$ maximal 15,5. In den Systemen $F+ICl_{ad}$ und $F+CF_3I_{ad}$ findet man nur Werte von 3,1 bzw. 0,7. Im folgenden wird daher im wesentlichen nur das System $F+I_{2,ad}$ genauer untersucht. Nur hier lassen sich die Oberflächenreaktion und andere Prozesse mit hinreichender Genauigkeit separieren.

3.3.2.2. DIE INTERNE ZUSTANDSVERTEILUNG DES AN DER OBERFLÄCHE REAKTIV GEBILDETEN IF

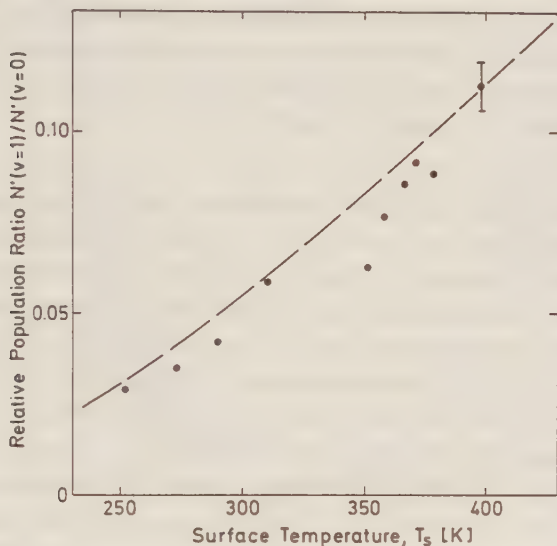


Abb. 3.11: Verhältnis der Bildungsrate von IF($v=0$) zu der für IF($v=1$) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur; die gestrichelte Linie entspricht dem Verhältnis für eine Boltzmann-Verteilung

Mit der beschriebenen Anordnung ist es möglich, unter stationären Bedingungen zu arbeiten, so daß das Signal über einen prinzipiell beliebig langen Zeitraum stabil ist. Es gelingt dadurch, zuverlässige Daten über die Rotations- und Schwingungsverteilung der durch die Oberflächenreaktion gebildeten IF-Moleküle zu erhalten, und zwar im Temperaturintervall 200 K - 400 K. Die Bestimmung des Besetzungsverhältnisses $IF(v=1)/IF(v=0)$ erfolgt unter Verwendung der Banden (5,0), (4,0) und (5,1), die nicht durch die starke Jodfluoreszenz bei Wellenlängen über 500 nm verdeckt werden. Prinzipiell wären über die (8,2)-Bande auch IF-

Moleküle im zweiten angeregten Schwingungszustand erfaßbar, jedoch liegt deren Anteil bei allen experimentellen Bedingungen unter der Nachweisgrenze. Abb. 3.11 zeigt dieses Besetzungsverhältnis in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Die gestrichelte Linie gibt wieder, wie das Besetzungsverhältnis durch eine Boltzmannverteilung für die jeweilige Temperatur bei einem energetischen Abstand der beiden Niveaus von 607 cm^{-1} [15] zu beschreiben ist. Die experimentellen Daten weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf.

Abb. 3.12, oben zeigt ein rotationsaufgelöstes Spektrum der (5,0)-Bande für IF-Moleküle, die bei einer Oberflächentemperatur von 240 K gebildet werden. Eine Computersimulation dieser Bande (Abb. 3.12, unten) ermöglicht es, das Spektrum mit einer Boltzmannverteilung unter Verwendung einer Rotationstemperatur als Parameter anzupassen. Dies gilt für die Rotationsverteilungen der IF-Moleküle im Schwingungsgrundzustand im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Trägt man nun die Rotationstemperaturen in Abhängigkeit von der jeweiligen Oberflächentemperatur auf, so ergibt sich folgende Beziehung (Abb. 3.13): Die Rotationsverteilung folgt der Oberflächentemperatur im gesamten Bereich zwischen 200 K und 350 K, wobei beide innerhalb der Fehlergrenze zwischen 200 K und 350 K identisch sind. Bei Temperaturen oberhalb 350 K ergibt sich eine signifikante Abweichung: Die Rotationstemperatur liegt unterhalb der Oberflächentemperatur.

Durch Variation der Flüsse der Reaktanden um jeweils eine Größenordnung wurde getestet, inwieweit diese Beobachtung auf eine Relaxation der Produktmoleküle durch Stöße in der Gasphase zurückzuführen sein kann. Das Ergebnis des Experiments schließt diese Möglichkeit aus. Unter allen Bedingungen wurde die gleiche unter der Oberflächentemperatur liegende Rotationstemperatur gefunden.

Bei dem Hinterherhinken der Rotationstemperatur hinter der Oberflächentemperatur handelt es sich also um einen Effekt, dem die initiale Verteilung der IF-Produktmoleküle zugrunde liegt, wenn sie in der Gasphase auftreten. Solche Abweichungen der Rotationszustandsbesetzung vom thermischen Gleichgewicht bei der jeweiligen Oberflächentemperatur scheinen charakteristisch zu sein für die Desorption zweiatomiger Moleküle von Oberflächen. Und zwar liegt aufgrund von Untersuchungen mittels LIF und REMPI ein umfangreicher Datensatz zur

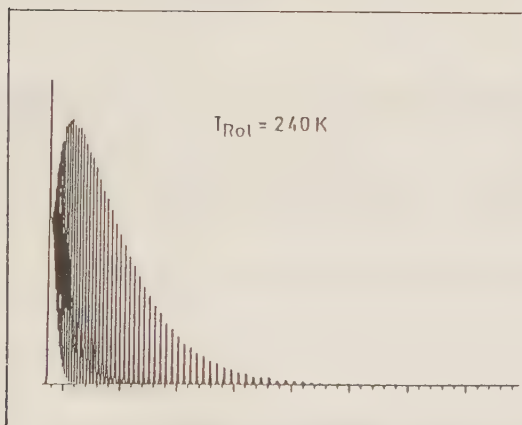
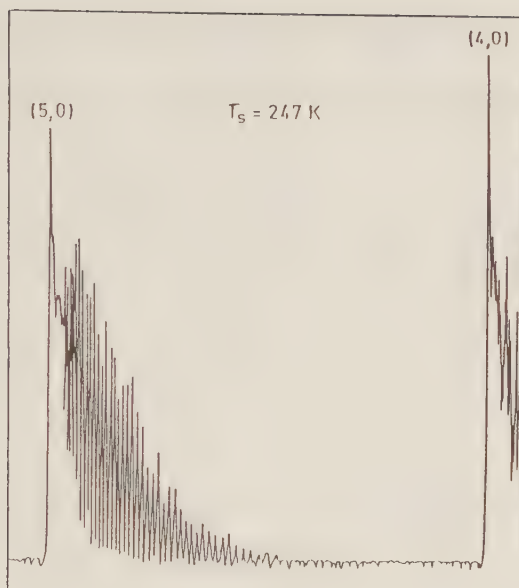


Abb. 3.12: Rotationsaufgelöstes Spektrum der (5,0)-Bande (oben) mit zugehöriger Simulation (unten)

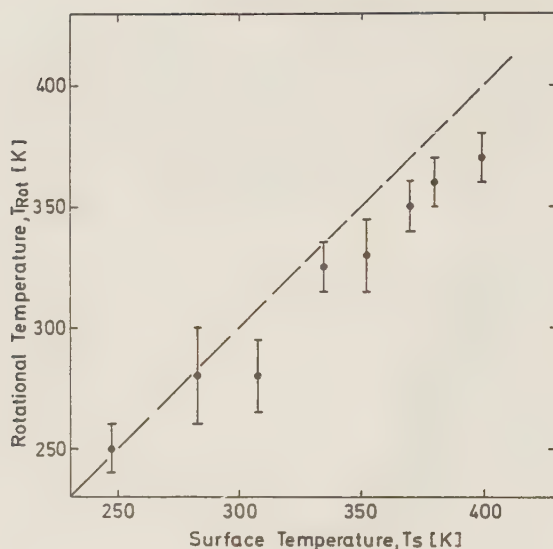


Abb. 8.18: Abhängigkeit der Rotationstemperatur der durch den Oberflächenprozeß gebildeten IF-Moleküle von der Oberflächentemperatur

thermischen Desorption, bzw. zur Streuung von NO an verschiedenen Metalloberflächen vor [4-8]. Es zeigte sich, daß nur bei niedrigen Oberflächentemperaturen die Rotationstemperaturen mit diesen übereinstimmen. Bei Temperaturen über 300 - 400 K (je nach Oberfläche) liegen die beobachteten Rotationstemperaturen darunter.

Dieser Effekt wird als Rotationskühlung ("rotational cooling") bezeichnet und findet sich außer bei NO auch für die Streuung bzw. Desorption anderer zweiatomiger Moleküle [4-8]. Erklärt wird dieser Effekt durch einen Rotations $\rightarrow$ Translations-Energietransfer: ein Teil der Energie der gehinderten Rotation des adsorbierten Moleküls wird überführt in Translationsbewegung, so daß genügend Energie in der Desorptionskoordinate vorhanden ist. Wird diese Energie nicht ausreichend rasch durch die Oberfläche während der Desorption wieder nachgeliefert,

besitzen die desorbierenden Teilchen eine kältere Rotationsverteilung [57]. Auf diesen Effekt wird in Kap. 5.3.4.2 noch näher eingegangen werden.

Aufgrund des größeren Energieabstandes der beiden untersten Schwingungsniveaus in NO und der damit einhergehenden geringen Besetzung von $v=1$ unter Gleichgewichtsbedingungen gibt es bisher erst eine Studie, in der dieses Besetzungsverhältnis für Moleküle, die nicht assoziativ desorbieren, bestimmt wurde: Im System NO/Pt(111) zeigte sich, daß dieses Besetzungsverhältnis nur wenig von einer vollständigen Akkomodation an die Oberflächentemperatur abweicht [58].

Die bisher zitierten Arbeiten beziehen sich auf reine Streu- bzw. Desorptionsexperimente nach vorheriger molekularer Adsorption. Für eine zustandsspezifische Untersuchung der flüchtigen Produkte von reaktiven Ereignissen an einer Oberfläche gibt es bisher nur wenige Beispiele. Im Falle der Produktion von NO, OH und H₂ an verschiedenen Metallen [6-8] wurde ebenfalls der schon beschriebene Effekt der Rotationskühlung gefunden. Die hohe Exoergizität der Reaktionen (z. B. für N_{ad}+O_{ad} /Pt(111): $\Delta H = - 222 \text{ kJ/mol}$) hat keinen Effekt auf die Produktrotationsverteilung. Nur im Fall der dissoziativen Desorption von NO₂ an Ge(111) wurde ein Kanal gefunden, in dem NO direkt in die Gasphase übertritt und nicht vorher mit der Oberfläche equilibriert. Hier tritt die Rotationskühlung nicht auf und T_R entspricht etwa T_S [59].

Für Systeme, bei denen die Moleküle durch assoziative Desorption gebildet werden, liegen auch Daten über die Produktvibrationsbesetzung vor. Bei der rekombinativen H₂-Desorption von Cu und Pd [7, 60] ist die Besetzung von $v=1$ wesentlich höher, als es bei einer Equilibrierung der Fall wäre. Der Grund hierfür scheint in einer Barriere im Ausgangskanal dieses Desorptionsprozesses zu liegen. Der Prozeß ist aktiviert, weshalb man die Produkte schwingungsangeregt und mit erhöhter Translationsenergie erwartet [61, 62]. Auch dies wird in Kap. 5.3.4.1 noch eingehender behandelt werden.

Gleichfalls hohe Besetzungen in hohen v -Zuständen wurden gefunden in den Produkten CO und CO₂ der Rekombinationsreaktionen C_{ad}+O_{ad} /Pt (poly) (T_{vib} = 4500 K bei T_S = 1000 K) [63] und CO_{ad}+O_{ad} /Pt (poly) [64, 65]. Die Reaktion F+H_{2,ad} stellt ebenso wie F+I_{2,ad} einen Vertreter einer Austauschreaktion dar, weist jedoch im Gegensatz zu dieser eine deutlich überthermische Rotations-

und Vibrationsverteilung auf [66]. Interpretiert wird dieses Verhalten durch das gleichzeitige Vorliegen einer hohen Exoergizität der Reaktionen und einer geringen Aufenthaltsdauer der Produkte an der Oberfläche.

Zusammenfassend ergibt sich aus den oben beschriebenen dynamischen Daten über die Oberflächenreaktion von F-Atomen mit adsorbiertem Jod, daß das Reaktionsprodukt IF sowohl in seiner Rotations- als auch in seiner Vibrationsverteilung equilibriert mit der Oberfläche in der Gasphase auftritt, sofern man von der Rotationskühlung absieht, die einen Effekt des Desorptionsprozesses und nicht einen Effekt der Reaktion darstellt. Von der hohen Exoergizität findet sich nichts im Produkt wieder. Das gebildete IF scheint eine genügend lange Aufenthaltsdauer an der Oberfläche zu haben, um vollständig mit dieser equilibrieren zu können.

Die Tatsache, daß die Reaktion von F-Atomen mit Jodschichten, also ohne die Gegenwart einer anderen Oberfläche abläuft und daß sich molekulares Fluor als unreaktiv erweist, legt die Vermutung nahe, daß es sich um eine direkte Reaktion von F-Atomen mit dem adsorbierten Jod handelt. Ein der Reaktion vorgelagerter Adsorptionsschritt scheint nicht nötig zu sein. Unter der Annahme einer direkten Reaktion der F-Atome mit adsorbiertem Jod lassen sich zwei mechanistische Modelle denken, die mit den bisherigen Daten konsistent wären (Abb. 3.14).

In beiden Fällen bildet sich zunächst intermediär das Trihalogenradikal I_2F , dem aufgrund der Walsh-Regeln gemäß seiner Elektronenzahl von 21 eine gewinkelte Struktur zugeschrieben werden kann [67]. Dessen Existenz und Stabilität unter Einzelstoßbedingungen in der Gasphase ist bekannt [68, 69]. In der Gasphasenreaktion $F + I_2$ ist es jedoch nur als Übergangszustand existent; aufgrund der hohen Exoergizität der Reaktion zerplatzt dieser Komplex unter Bildung von IF und I-Atomen. Anders dagegen an der Oberfläche: Hier kann der Festkörper als Wärmebad wirken, die Überschußenergie abführen und so den Komplex stabilisieren.

In Modell I zerfällt dieser Komplex thermisch, wobei sich in der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit für diesen Zerfall die Aktivierungsenergie widerspiegelt, die der Stabilität dieses Komplexes gegenüber den beiden Produkten I und IF entspricht. Diese Aktivierungsenergie spiegelt sich ebenfalls in der Tempe-

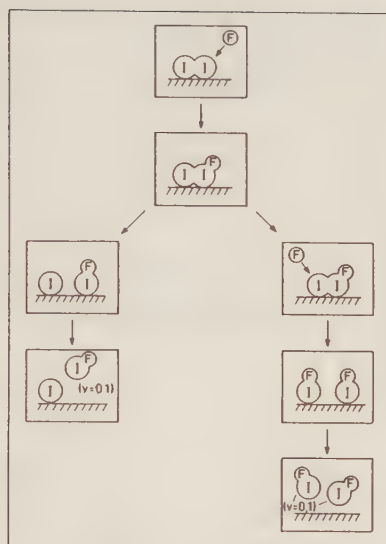


Abb. 3.14: Schematische Darstellung zweier verschiedener, möglicher Reaktionswege im System $F + I_{2,ad}$

raturabhängigkeit des Auftretens von IF in der Gasphase wider (siehe Abb. 3.10), sofern die Desorptionsenergie für IF von der Oberfläche geringer ist. Die energetischen Verhältnisse im Jod/Fluor-Reaktionssystem sind in Abb. 3.15 dargestellt und beruhen auf den Dissoziationsenergien von I_2 , F_2 [15] und IF [32], sowie den Molekularstrahlraten von Lee et al. [68, 69].

In Modell II führt eine chemische Reaktion zur Bildung von IF-Molekülen: Ein weiteres Fluoratom greift das intermediär gebildete und stabilisierte Trihalogenradikal an ($F + I_2F \rightarrow 2 IF$). Diese Reaktion ist in der Gasphase zu 248,5 kJ/mol exotherm (Abb. 3.15). Dies reicht aus, um sogar ein IF-Molekül im elektronischen B-Zustand zu erzeugen, und daher wird diese Gasphasenreaktion als entscheidender Prozeß für das Entstehen der Chemilumineszenz in Jod-Fluorflammen aufgefaßt (siehe Kap 4.2) [68-70]. Bei einer genügend langen Lebensdauer der gebil-

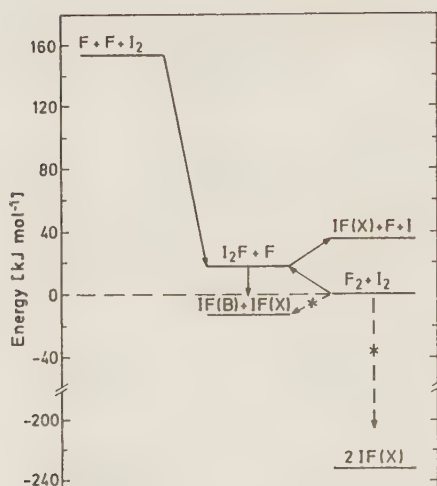


Abb. 3.15: Energieniveauschema des Jod/Fluor-Systems

deten IF-Moleküle an der Oberfläche könnten diese wiederum die Energie an den Festkörper abführen und mit ihm im thermischen Gleichgewicht stehen, bevor sie in die Gasphase desorbieren. Unter der Annahme einer verschwindenden Aktivierungsenergie für diese Reaktion [68, 69] würde die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion (Abb. 3.10) bestimmt sein durch die Desorption des IF von LiF(001).

Die zustandsspezifische Untersuchung der Produktmoleküle dieser Reaktion gestattet die Eliminierung aller denkbaren Mechanismen, die keinen, eine Equilibrierung der Produktmoleküle mit der Oberfläche enthaltenden Schritt aufweisen. Eine Unterscheidung zwischen den diskutierten Modellen I und II ist jedoch auf Basis der Daten über die interne Zustandsverteilung des gebildeten IF nicht möglich. Untersuchungen über die Reaktandenflußabhängigkeit könnten jedoch nähere Informationen liefern. Die Ergebnisse diesbezüglicher Experimente werden im nachstehenden Kapitel erläutert.

3.3.2.3. DIE ABHÄNGIGKEIT DER BILDUNG VON IF ($v=0$) IN DER REAKTION $F + I_{2,ad}$ VON DEN REAKTANDENFLÜSSEN

Die beiden in Abb. 3.14 dargestellten Modelle beruhen auf zwei Annahmen:

- Es erfolgt eine direkte Reaktion von F-Atomen mit adsorbiertem Jod, ohne daß ein vorgelagerter Adsorptionsschritt der Atome nötig ist.
- Das Produkt IF thermalisiert mit der Oberfläche, bevor es in die Gasphase desorbiert.

Sowohl in Modell I als auch in Modell II läßt sich die Bildung von IF ($v=0$) in der Hauptsache durch fünf Reaktionsgleichungen beschreiben:

Modell I				Modell II			
(1)	$I_{2,g}$	$\xrightarrow{k_1}$	$I_{2,ad}$	(1)	$I_{2,g}$	$\xrightarrow{k_1}$	$I_{2,ad}$
(2)	$I_{2,g}$	$\xleftarrow{k_{-1}}$	$I_{2,ad}$	(2)	$I_{2,g}$	$\xleftarrow{k_{-1}}$	$I_{2,ad}$
(3)	$I_{2,ad} + F$	$\xrightarrow{k_2}$	I_2F_{ad}	(3)	$I_{2,ad} + F$	$\xrightarrow{k_2}$	I_2F_{ad}
(4)	I_2F_{ad}	$\xrightarrow{k_3}$	$IF_{ad} + I_{ad}$	(4)	$I_2F_{ad} + F$	$\xrightarrow{k_3}$	$2 IF_{ad}$
(5)	IF_{ad}	$\xrightarrow{k_4}$	IF_g	(5)	IF_{ad}	$\xrightarrow{k_4}$	IF_g

Beiden Modellen sind die Schritte (1)-(3) und (5) gemeinsam, also das der eigentlichen Reaktion vorgelagerte Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht von molekularem Jod an der LiF (001)-Oberfläche, die Reaktion mit einem F-Atom unter Bildung von I_2F , sowie die Desorption des mit der Oberfläche thermisch equilibrierten Jodmonofluorids. Sie unterscheiden sich lediglich im Reaktionsschritt (4).

Die Abhängigkeit der Bildungsrate von IF ($v=0$) von den Flüssen der Reaktanden auf die Oberfläche wird im folgenden zunächst unter dem Gesichtspunkt besprochen, inwieweit sie mit Modell I in Einklang zu bringen sind. Im Anschluß daran erfolgt die Diskussion für Modell II.

Für eine direkte Reaktion gemäß Modell I sollte die Bildungsrate des Produktes IF ($v=0$) proportional sein zum Produkt aus F-Atomfluß (Φ_F) und der stationären Bedeckung der Oberfläche mit Jod (Θ_{I_2}):

$$\frac{d(IF)}{dt} = k_r \cdot \Phi_F \cdot \Theta_{I_2} \quad (3.1)$$

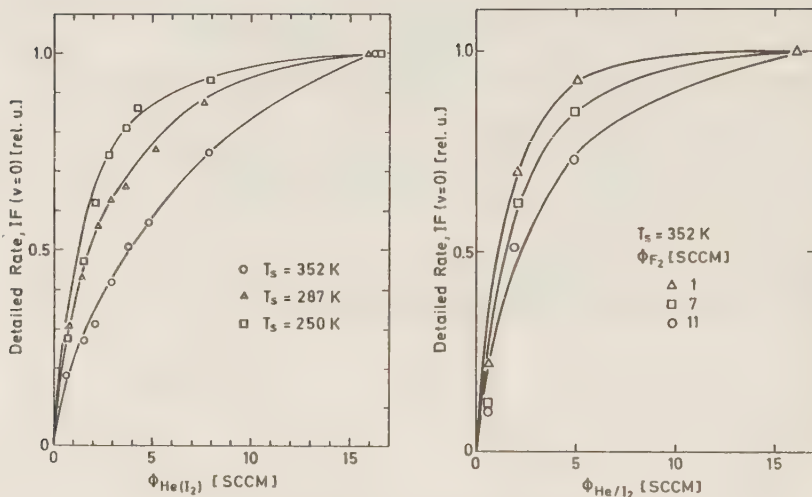


Abb. 9.16: Abhängigkeit der Bildung von $IF(v=0)$ vom Jodfluß auf die Oberfläche a) bei verschiedenen Temperaturen (links) und b) bei verschiedenen F -Atomflüssen (rechts)

wobei zur Vereinfachung der weiteren Behandlung der Flußabhängigkeiten k_2 und k_3 zu einer Geschwindigkeitskonstanten k_r für die gesamte Oberflächenreaktion zusammengefaßt seien. Beschreibt man nun die Jodbedeckung der Oberfläche mit einer Langmuirisotherme, so ergibt sich:

$$\frac{d(IF)}{dt} = k_r \cdot \Phi_F \cdot \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \Phi_{I_2}}{1 + \frac{k_1}{k_{-1}} \Phi_{I_2}} \quad (3.2)$$

Gl. 3.2 ist nur gültig, sofern die Bedeckung des molekularen Reaktionspartners nicht stark durch die Reaktion beeinflusst wird. Dies sollte für hohe Jodflüsse der Fall sein, wobei dann gemäß obiger Gleichung die Bildungsrate von IF mit steigendem Jodfluß in Sättigung geht. Wie aus Abb. 3.16 ersichtlich, liegt dieses geforderte Verhalten tatsächlich vor. Da das Verhältnis $\frac{k_1}{k_{-1}}$ mit fallender Oberflächentemperatur größer wird, sollte dieses Sättigungsverhalten bei tieferer Temperatur ausgeprägter sein, was auch der Fall ist.

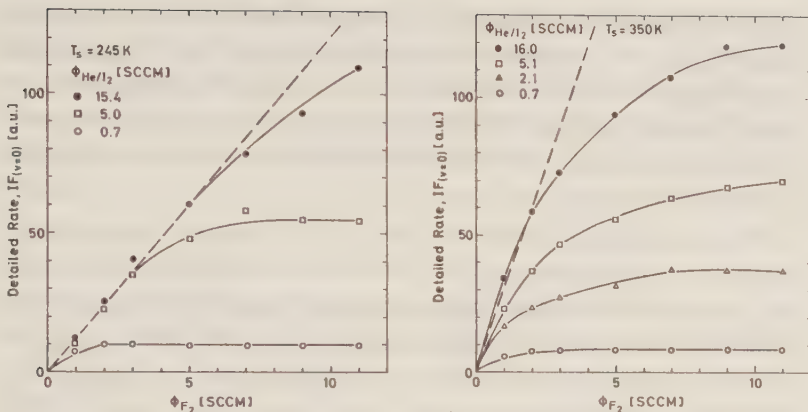


Abb. 3.17: Abhängigkeit der Bildungsrate von $IF(v=0)$ vom F -Atomfluß auf die Oberfläche a) bei 245 K und b) bei 350 K

In die Bildungsrate von IF geht nach Gl. 3.2 der F -Atomfluß linear ein. Abb. 3.17 a zeigt, daß diese Abhängigkeit bei niedriger Temperatur und hohem Jodangebot (●) über einen weiten Bereich vorliegt. Bei geringerem Jodfluß auf die Oberfläche bzw. bei höheren Temperaturen geht jedoch die IF -Bildungsrate mit steigendem F -Atomfluß in Sättigung über. Der Grund hierfür liegt darin, daß Gl. 3.2 nicht mehr gültig ist, da sich durch die Reaktion die Stationärkonzentration des adsorbierten Jods verringert. Unter Gleichgewichtsbedingungen gilt:

$$\frac{d(\Theta_{I_2})}{dt} = k_1 \Phi_{I_2} (1 - \Theta_{I_2}) - k_{-1} \Theta_{I_2} - k_r \Phi_F \Theta_{I_2} = 0 \quad (3.3)$$

woraus sich die Jodbedeckung zu:

$$\Theta_{I_2} = \frac{k_1 \Phi_{I_2}}{k_1 \Phi_{I_2} + k_{-1} + k_r \Phi_F} \quad (3.4)$$

berechnen läßt. Daraus ergibt sich dann für die IF -Bildungsrate:

$$\frac{d(IF)}{dt} = \frac{k_r k_1 \Phi_F \Phi_{I_2}}{k_1 \Phi_{I_2} + k_{-1} + k_r \Phi_F} \quad (3.5)$$

Streng genommen ist Gl. 3.5 nur gültig, sofern die Bedeckung mit dem Produkt vernachlässigbar, k_4 also groß ist. Daß diese Annahme im vorliegenden Fall gerechtfertigt ist, ergibt sich aus Abb. 3.16 b. Würde das Produkt die Reaktion nämlich hemmen, so sollte das beobachtete Sättigungsverhalten mit steigendem Jodangebot umso ausgeprägter sein, je höher der F-Atomfluß auf die Oberfläche ist. Dies scheint nicht der Fall zu sein.

Für einen geringen I_2 -Fluß auf die Oberfläche sagt Gl. 3.5 eine lineare Beziehung der IF-Bildungsrate mit diesem, sowie eine Sättigung mit steigendem F-Atomangebot voraus; letzteres steht in guter Übereinstimmung mit den in Abb. 3.17 wiedergegebenen Beobachtungen. Auch die Tatsache, daß unter keinen experimentellen Bedingungen ein Maximum der IF-Bildungsrate mit steigenden Reaktandenflüssen gefunden wurde, ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme einer direkten Reaktion zwischen F-Atomen aus der Gasphase und adsorbierten Jodmolekülen. Für einen Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood würde man ein solches Maximum, sowie ein Abbrechen der Reaktion bei vollständiger Bedeckung mit dem einen Reaktanden erwarten.

Die Diskussion erfolgte bisher allein aufgrund des Modells I (Abb. 3.14 links), bei dem die Produktion von IF ($v=0$) nur auf den thermischen Zerfall des Trihalogenradikals I_2F zurückgeführt wird. Lassen sich nun die in den Abb. 3.16 und 3.17 gezeigten Abhängigkeiten auch in das Modell II integrieren, in dem eine Reaktion eines weiteren F-Atoms mit dem an der Oberfläche stabilisierten I_2F aus der ersten Reaktion unter Bildung des IF angenommen wird?

Das in Abb. 3.16 a gezeigte Sättigungsverhalten mit steigendem Jodfluß läßt sich auch hier wieder durch das Wirken der Adsorptionsisotherme beschreiben. Für die Behandlung der Abhängigkeit der IF-Bildungsrate vom F-Atomfluß sind die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 von entscheidender Bedeutung. Drei Fälle sind hier zu unterscheiden:

1. $k_2 \approx k_3$

Für nicht zu hohe F-Atomflüsse müßte sich eine quadratische Abhängigkeit ergeben, da für beide Teilreaktionen jeweils ein F-Atom nötig ist.

2. $k_2 < k_3$

Hier ist die Bildung von I_2F_{ad} bestimmend; was an I_2F produziert wird,

reagiert ab. Die Stationärkonzentration dieses Zwischenproduktes bleibt gering. Für sehr niedrige F-Atomflüsse ergibt sich zunächst auch eine quadratische Abhängigkeit. Mit zunehmendem F-Atomangebot wird jedoch eine Sättigung des zweiten Teilschrittes auftreten, und zwar umso ausgeprägter, je größer die Differenz der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist. Dann liegt eine lineare Abhängigkeit vor.

3. $k_2 > k_3$

Im Gegensatz dazu wird sich hier das Zwischenprodukt anreichern und sich bei Erreichen des Gleichgewichtes eine hohe Stationärkonzentration ausbilden. Im Extremfall wird Jod nur noch adsorbieren können, wenn vorher durch die Reaktion mit F-Atomen Platz geschaffen wird. Dann ist wiederum die Reaktionsrate nur linear vom F-Atomfluß abhängig.

Im Falle eines im Vergleich zum Jodangebot extrem hohen F-Atomflusses wird unabhängig von k_2 und k_3 die Bildungsrate von IF in Sättigung übergehen, analog zum Verhalten in Modell I.

Aus den oben beschriebenen Überlegungen gelangt man so zu folgendem Endergebnis: Sind k_2 und k_3 deutlich unterschiedlich, so sollte die F-Atomflußabhängigkeit des Signals für IF ($v=0$) nur im Bereich niedrigen F-Atomangebots Unterschiede aufweisen. Hier fordert Modell I eine lineare Abhängigkeit, wohingegen für Modell II zunächst eine quadratische Abhängigkeit zu erwarten ist, die dann in eine lineare übergeht. Je mehr sich diese Geschwindigkeitskonstanten in ihrem Wert annähern, desto größer wird der Bereich sein, in dem statt einer Linearität eine quadratische Beziehung vorliegt.

Aufgrund experimenteller Beschränkungen durch die Stabilität der Mikrowellenentladung konnte die Variation des F-Atomflusses nur über eine Größenordnung durchgeführt werden. Die in Abb. 3.17 in einem Teilbereich gefundenen linearen Abhängigkeiten erlauben daher keine endgültige Unterscheidung zwischen den beiden Mechanismen, die die Bildung von thermalisiertem IF beschreiben. Etwaige Abweichungen bei sehr geringen F-Atomflüssen konnten nicht untersucht werden.

Daß Mechanismus II jedoch zumindest teilweise für die Bildung von IF ($v=0$) verantwortlich sein kann, zeigen die Untersuchungen an den analogen Systemen $F+ICl_{ad}$ und $F+CF_3I_{ad}$ (Abb. 3.10, S. 54). In beiden Fällen wurde eine

Oberflächenreaktion gefunden. Wäre nur Mechanismus I wirksam, so müßte sich in der Temperaturabhängigkeit des Auftretens von $IF(v=0)$ die Stabilität der intermediären Radikale FI_2 , $FICl$ bzw. $FICF_3$ widerspiegeln, sofern diese größer ist als die Desorptionsenergie von IF von $LiF(001)$.

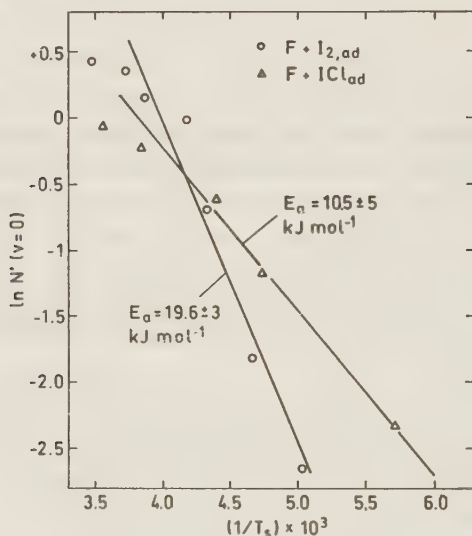


Abb. 3.18: Arrheniusauftrag für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen $F + I_{2,ad}$ und $F + ICl_{ad}$

Abb. 3.18 zeigt daher einen Arrheniusauftrag für die Temperaturabhängigkeit der Bildung von $IF(v=0)$ in den Reaktionen $F + I_{2(ad)}$ und $F + ICl_{ad}$. Dabei wurde jeder Wert für das Signal von $IF(v=0)$ bei einer bestimmten Oberflächentemperatur korrigiert, und zwar um den Betrag des Signals für die aus dem Strömungsreaktor kommenden IF -Moleküle. Nötig wäre auch eine Fluß-Dichte-Korrektur, falls die IF -Produktmoleküle auch in ihrer Translation mit der Oberfläche equilibriert sind; dann wäre eine $T_s^{1/2}$ -Beziehung der Geschwindigkeit der zu detektierenden Teilchen anzunehmen. Da jedoch hierüber keine Informatio-

nen vorliegen und der Effekt im Temperaturbereich 200 K bis 300 K nur ca. 20 % ausmacht, womit er innerhalb der Fehlergrenze liegt, und da ferner nur ein Vergleich der beiden Reaktionssysteme angestellt werden soll, wurde auf diese Korrektur verzichtet. Über diesen Temperaturbereich ist auch keine konstante Bedeckung der Oberfläche mit dem Jodid gewährleistet; insbesondere könnte die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenbedeckung für die beiden Jodide unterschiedlich aussehen. Es handelt sich daher nur um eine "scheinbare" Aktivierungsenergie, die nur eine Abschätzung der tatsächlichen Verhältnisse erlaubt. Daß die Daten für $F+ICl_{ad}$ wesentlich stärker streuen, liegt an der vergleichsweise geringen Effektivität des Oberflächenprozesses. Im System $F+CF_3I_{ad}$ wird aus diesem Grunde eine analytische Bestimmung der Aktivierungsenergie unmöglich.

Die Aktivierungsenergie im System F/ICl scheint etwas geringer als die für das System F/I_2 zu sein. Auf keinen Fall spiegeln sich die Stabilitäten von FI_2 (17 kJ/mol) und $FICl$ (63 kJ/mol) wieder [68, 69]. Zwar wurden diese für die freien Radikale in der Gasphase bestimmt, jedoch würde man für die Adsorption an der dielektrischen LiF (001)-Fläche keinen so starken Einfluß erwarten, daß die Stabilität von $FICl$ um den Faktor 4 verringert würde.

Gleiches gilt für das System $F+CF_3I_{ad}$, dessen Aktivierungsenergie aufgrund der Tatsache, daß der Prozeß im gleichen Temperaturbereich wie bei $F+I_{2,ad}$ und $F+ICl_{ad}$ abläuft, wohl auch im gleichen Bereich wie für diese beiden Systeme liegt. Auch hier müßte sich aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche die Stabilität von etwa 60 kJ/mol auf ca. 17 kJ/mol verringern.

Die thermische Zersetzung der Radikale $FICl$ und $FICF_3$ scheint daher nicht für die beobachtete Oberflächenreaktion verantwortlich gemacht werden zu können. Zumindest in diesen Systemen scheint Mechanismus II dominant zu sein. Allerdings läßt sich aufgrund dieser Überlegungen nicht ausschließen, daß im System $F+I_{2,ad}$ gleichzeitig Mechanismus I abläuft, bzw. sogar vorherrscht. Vielmehr ließe sich damit erklären, warum der Oberflächenprozeß hier um soviel effektiver ist. Die aus dem Arrheniusdiagramm in Abb. 3.18 abgeleitete Aktivierungsenergie von 17 kJ/mol würde jedenfalls gut mit der Stabilität des freien I_2F übereinstimmen. Anzumerken ist hier allerdings, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit von $F+I_2$ an der Oberfläche um zwei Größenordnungen verringert ist im

Vergleich zu der in der Gasphase, für die ein gaskinetischer Querschnitt gemessen wurde [53]. Dies läßt sich aus der Kenntnis der relativen Reaktandenflüsse, sowie aus dem in Abb. 3.17 a gezeigten Sättigungsverhalten abschätzen.

Als Zwischenergebnis läßt sich festhalten, daß im System $F + I_{2,ad}$ ein Oberflächenprozeß abläuft, der zum Auftreten von IF-Produktmolekülen in der Gasphase führt, die im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche stehen. Mit den Daten lassen sich zwei Mechanismen in Einklang bringen, die als Zwischenstufe das Trihalogenradikal I_2F enthalten, das durch die Oberfläche stabilisiert wird, an welche die in der Reaktion frei werdende Energie abgeführt wird.

3.3.3. EINE STARKE OBERFLÄCHENINDUZIERTE CHEMILUMINESZENZ IM JOD/FLUOR-SYSTEM

Bei allen Experimenten am System $F + I_{2,ad}$ wurde die Bildung von IF in $v=0$ bei höheren Oberflächentemperaturen begleitet von einer starken Chemilumineszenz. Wie aus Abb. 3.19 ersichtlich, hat dieser Effekt ebenfalls ein ausgeprägtes Schwellwertverhalten, allerdings um ca. 100 K zu höheren Temperaturen verschoben. Ein Maximum tritt bei 370 K auf. In Abwesenheit der Oberfläche wird ebenfalls eine Chemilumineszenz beobachtet, allerdings ist diese um bis zu einen Faktor 25 geringer. Man kann also eindeutig von einer oberflächeninduzierten Chemilumineszenz sprechen. In den Systemen $F + ICl_{ad}$ und $F + CF_3I_{ad}$ findet sich kein Hinweis auf einen analogen Prozeß.

Die Tatsache, daß im System $F + I_{2,ad}$ die oberflächeninduzierte Chemilumineszenz eine Zählrate von bis zu 10^5 s^{-1} aufweist, ermöglicht es, diese mittels eines Monochromators spektral zu zerlegen. Das Spektrum (Abb. 3.20) besteht aus gut strukturierten Banden, die sich dem IF als Emittiermolekül zuordnen lassen. Es finden sich Emissionsbanden aus verschiedenen Schwingungszuständen des elektronisch angeregten A- und B-Zustandes. Unter Zuhilfenahme der Übergangsmomente [71] gelangt man zu einer Vibrationspopulationsanalyse für die im B-Zustand produzierten IF-Moleküle (Abb. 3.21).

Die Zustandsbesetzung entspricht einer Boltzmannverteilung, unter Verwendung einer Vibrationstemperatur von 740 K. Ein Leuchten mit einer ähnlichen spektralen Verteilung wurde in Gasphasenarbeiten am Jod/Fluor-System gefun-

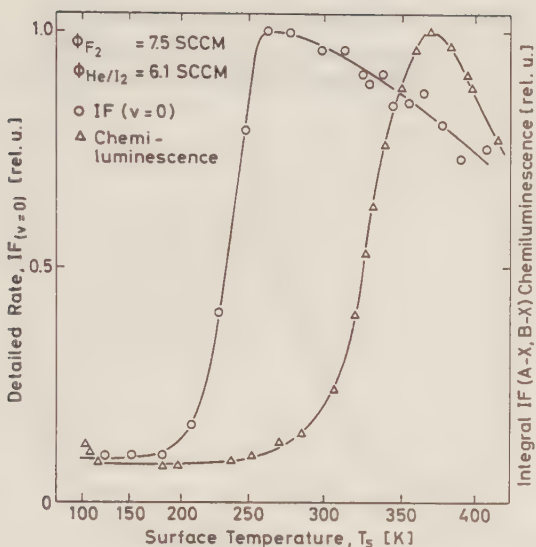


Abb. 3.19: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten für das Auftreten der oberflächeninduzierten Chemilumineszenz und für die Bildung von $IF(v=0)$

den, und zwar sowohl in den Studien mit einem Strömungsreaktor [70] als auch in der Studie unter Einzelstoßbedingungen [72]. Zurückgehend auf einen Vorschlag von Lee [68, 69], wird die Reaktion von F-Atomen mit dem stabilen Trihalogenradikal I_2F für diese Chemilumineszenz verantwortlich gemacht. Die Reaktion $F + I_2F$ besitzt genügend Exoergizität, um IF bis zum fünften Schwingungsniveau im B-Zustand zu besetzen (siehe Schema in Abb. 3.15, S. 62). Der unter den Bedingungen obiger Experimente zur Bildung von I_2F führende Schritt konnte jedoch bisher nicht endgültig aufgeklärt werden; dies ist jedoch jetzt durch die hier vorgelegten Ergebnisse möglich.

Die Intensität der bei einer Temperatur von 370 K beobachteten, oberflächeninduzierten Chemilumineszenz erlaubt bei einer durch den Monochromator vorgegebenen Auflösung von 1 nm eine Messung der Linienform der (0,4)-

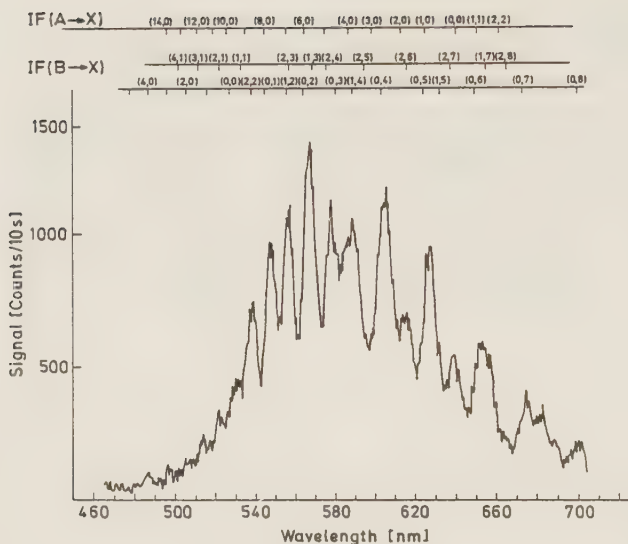


Abb. 3.20: Spektrale Verteilung der oberflächeninduzierten Chemilumineszenz

Bande (Abb. 3.22). Durch Vergleich mit theoretisch berechneten Bandenkonturen [73] läßt sich die Rotationstemperatur zu 560 K abschätzen.

Somit finden sich sowohl für die Vibrations- als auch für die Rotationsverteilungen Boltzmanntemperaturen, die in eindeutiger Weise über der Oberflächentemperatur liegen. Als Erklärung für alle diese Beobachtungen bietet sich folgendes Reaktionsschema an (Abb. 3.23): Aus der Reaktion von F-Atomen mit adsorbiertem Jod bildet sich das Trihalogenradikal I_2F , das an der Oberfläche stabilisiert wird. Es hat nun die Möglichkeit entweder die in Kap. 3.3.2 beschriebenen Folgeprozesse einzugehen oder aber bei genügend hohen Oberflächentemperaturen in die Gasphase zu desorbieren. Dort kann es beim Stoß mit einem weiteren F-Atom unter Bildung von elektronisch angeregtem IF abreagieren. Dies würde bedeuten, daß der eigentliche "helle" Schritt in der Gasphase passiert und die Oberfläche nur die Funktion hat, zur Bildung eines

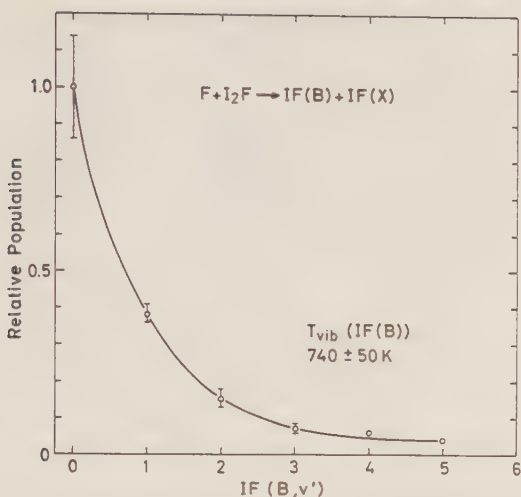


Abb. 9.21: Vibrationszustandsverteilung im elektronischen B-Zustand

der Reaktionspartner beizutragen. Der Anstieg der Chemilumineszenz im Temperaturbereich 270 - 350 K würde gemäß diesem Modell die Desorptionsenergie des I_2F von der $LiF(001)$ -Oberfläche widerspiegeln. Ein Arrheniusauftrag für die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Chemilumineszenz in diesem Bereich liefert einen Wert von 25,9 kJ/mol. Hierbei handelt es sich wiederum nur um eine scheinbare Aktivierungsenergie, da die Konzentration des einen Reaktionspartners, nämlich molekularen Jods, ebenfalls von der Temperatur abhängig ist. Dies erklärt auch das Maximum der Chemilumineszenz bei 370 K und den Abfall bei darüberliegenden Oberflächentemperaturen. Hier steht eine immer geringer werdende Stationärkonzentration von adsorbiertem Jod zur Verfügung.

Prinzipiell wäre es ebenfalls denkbar, daß die Oberflächenreaktion $F + I_2F_{ad}$ verantwortlich für die Chemilumineszenz ist, daß also an der Oberfläche auch elektronisch angeregtes IF gebildet wird. Dieses könnte nun in die Gasphase desorbieren, wo es dann Licht abstrahlt. Dann sollten aber das Auftreten von IF ($v=0$)



Abb. 3.22: Linienform der (0,4)-Bande

und die Chemilumineszenz die gleiche Schwellwerttemperatur aufweisen, da es sich jeweils um die Desorption von IF handelte. Die zweite Möglichkeit bestünde darin, daß das elektronisch angeregte IF an der Oberfläche sitzend Licht abstrahlt, bevor es vollständig mit der Oberfläche relaxiert; dann wäre allerdings das deutliche Schwellwertverhalten der Chemilumineszenz nicht verständlich. Zudem machen es die Abbildungseigenschaften des optischen Systems unwahrscheinlich, Licht direkt von der Oberfläche zu detektieren.

Geht man daher davon aus, daß das in Abb. 3.23 gezeigte Schema zutreffend ist, so wird ersichtlich, daß sowohl die Produktion von IF ($v=0$) als auch die Chemilumineszenz von einem gemeinsamen Precursor ausgehen, nämlich von dem an der Oberfläche stabilisierten I_2F . Es sollten demnach entsprechende Relationen bestehen für die Flußabhängigkeiten beider Reaktionskanäle. Insbesondere sollten sie bei gegebener Oberflächentemperatur die gleiche Abhängigkeit vom Jodangebot an der Oberfläche aufweisen, da dessen Konzentration nur in den Schritt

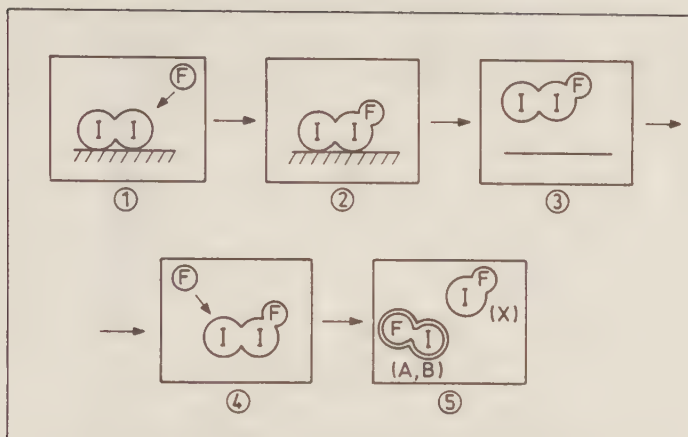


Abb. 3.23: Schematische Darstellung der zur Chemilumineszenz führenden Reaktionssequenz

eingeht, der beiden Prozessen vorgelagert ist. Wie aus Abb. 3.24 hervorgeht, ist dies tatsächlich der Fall.

Die Abhängigkeit der Chemilumineszenz vom F-Atomfluß ist in Abb. 3.25 dargestellt. Sie weist ein völlig anderes Verhalten auf als diejenige für die Bildung von IF ($v=0$) bei dieser Temperatur (siehe Abb. 3.17 b, S. 65). Dies ist verständlich, da insgesamt zwei Schritte, an denen F-Atome beteiligt sind, zur Produktion von elektronisch angeregtem IF führen. Im ersten Schritt wird zunächst das I_2F an der Oberfläche erzeugt und das LIF-Signal für IF ($v=0$) stellt ein Maß dar für die Konzentration dieser Spezies an der Oberfläche. Beim zweiten Schritt handelt es sich um einen bimolekularen Prozeß in der Gasphase, der eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration der beiden Partner in der Gasphase erwarten läßt. Aufgrund der Druckbedingungen besitzt nur ein kleinerer Teil der I_2F -Teilchen die Chance zu einem Stoß mit einem F-Atom; es treten daher keine Sättigungseffekte mit dem F-Atomfluß auf. Der Gesamtprozeß sollte folglich eine lineare Abhängigkeit vom Produkt aus dem Signal für IF ($v=0$) (entsprechend der I_2F -Konzentration) multipliziert mit dem F-Atomfluß aufweisen. Wie aus Abb. 3.26 ersichtlich, sind

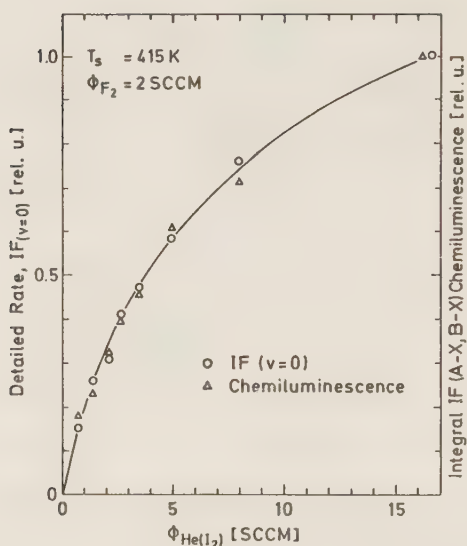


Abb. 3.24: Abhängigkeit der Bildung von $IF(v=0)$ und der $IF(B \rightarrow X)$ -Chemilumineszenz vom Jodfluß

die experimentellen Daten tatsächlich konsistent mit diesen Überlegungen, und zwar im gesamten Temperaturbereich, in dem ein Vergleich der beiden Prozesse prinzipiell möglich ist.

In dieses mechanistische Bild passen auch die Beobachtungen, daß in den Systemen $F+ICl$ und $F+CF_3I$ keine analoge oberflächeninduzierte Chemilumineszenz beobachtet wurde. Zwar wäre es denkbar, daß die geringe Effizienz eines Oberflächenprozesses im letzteren System eine etwaige Chemilumineszenz unter die Nachweisgrenze drückt, jedoch gibt es eine dynamische Einschränkung, die die Entstehung von elektronisch angeregten IF von vornherein unwahrscheinlich macht: Üblicherweise findet sich die Exoergizität einer Reaktion (hier 389 kJ/mol) [70] als innere Anregung in dem Produkt wieder, das die neue Bindung enthält [1]. Im vorliegenden Fall ($F+CF_3IF \rightarrow CF_4+IF$) würde es sich dabei um die CF- und nicht um die IF-Bindung handeln. Die gleiche Überlegung gilt für

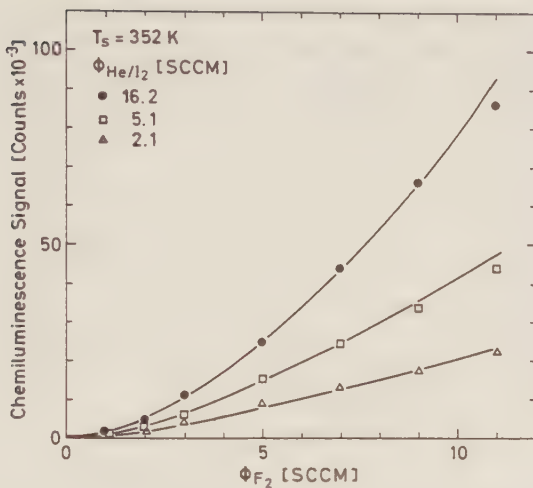


Abb. 3.25: Abhängigkeit der Chemilumineszenz vom F_2 -Atomfluß bei unterschiedlicher Jodbedeckung

$F + FICl$. Hier kommt allerdings die noch wesentlich gewichtigere Beschränkung hinzu, daß die Energetik des Prozesses mit 182 kJ/mol [72] gar nicht ausreicht, um elektronisch angeregtes IF im B-Zustand zu bilden.

Der von Lee bei erhöhten Stoßenergien nachgewiesene Gasphasenmechanismus $F_2 + I_2 \rightarrow (F + I_2F) \rightarrow IF^* + IF$ scheint auch in Gegenwart warmer Oberflächen eine Rolle zu spielen. Wird nämlich die Mikrowellenentladung abgeschaltet, so verbleibt eine oberflächeninduzierte Chemilumineszenz. Deren Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 3.27 dargestellt.

Im Vergleich zur Reaktion mit F-Atomen ist hier die durch die Anwesenheit der Oberfläche hervorgerufene Chemilumineszenz um den Faktor 20 - 40 niedriger. Sie ist damit jedoch bei weitem zu stark, um allein durch den Gleichgewichtsanteil von F-Atomen erklärt werden zu können. Zudem zeigt sich bei Temperaturen über 370 K ein deutlicher Unterschied: Während hier im Fall von F-Atomen als Reaktanden ein Maximum überschritten wird, steigt das Signal im Fall von F_2 -

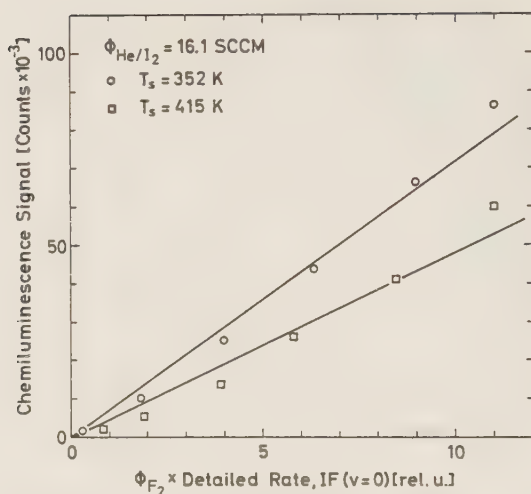


Abb. 9.26: Abhängigkeit der Chemilumineszenz vom Produkt aus dem F-Atomfluß und dem Signal für $\text{IF}(v=0)$ bei zwei verschiedenen Temperaturen

Molekülen kontinuierlich mit der Oberflächentemperatur.

Eine Dissoziation von F_2 -Molekülen an der Oberfläche als Ursache für diese Beobachtungen ist im vorliegenden Temperaturbereich unwahrscheinlich, da man hierfür an einer dielektrischen Oberfläche wie $\text{LiF}(001)$ eine Aktivierungsenergie in der Nähe der Bindungsenergie der Moleküle (155 kJ/mol) [15] erwarten würde. Die Vermutung liegt nahe, daß hier die Oberfläche die für die endotherme Reaktion von F_2 mit I_2 benötigte Energie zur Verfügung stellt. Entweder erhalten F_2 -Moleküle während der Streuung an der Oberfläche genügend kinetische Energie, um dann in der Gasphase mit I_2 -Molekülen gemäß dem Lee-Mechanismus zu reagieren, oder aber die Reaktion unter Bildung von I_2F findet an der Oberfläche statt, d. h. diese würde als dritter Stoßpartner und somit als potientiellles Wärmebad fungieren.

In Gegenwart einer Oberfläche stehen also im Jod/Fluor-System prinzipiell

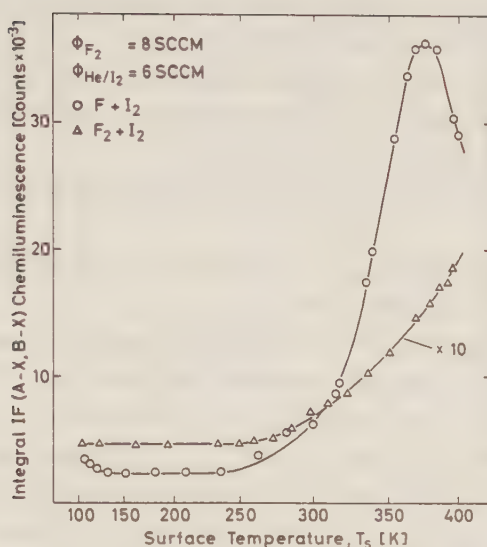


Abb. 3.27: Abhängigkeit der Chemilumineszenz in den Systemen F/I_2 und F_2/I_2 von der Oberflächentemperatur

weitere Reaktionskanäle offen, die zur Chemilumineszenz beitragen können: Die Oberfläche stabilisiert das in der Reaktion $F + I_{2,ad}$ gebildete I_2F , das nach seiner Desorption in der Gasphase mit einem weiteren F-Atom zu elektronisch angeregtem IF reagieren kann. Die Oberfläche kann zudem die für die endotherme Reaktion $F_2 + I_2$ nötige Energie zur Verfügung stellen.

3.4. ZUSAMMENFASSUNG

Die kinetischen und dynamischen Ergebnisse dieser Studie am F/I_2 -System in Gegenwart einer Oberfläche zeigen, daß hier verschiedene Prozesse auftreten können. Sie führen sowohl zur Bildung von IF, das in seiner Schwingungsebene so wie in seiner Rotationszustandsverteilung thermisch equilibriert mit der Oberfläche in die Gasphase übertritt, als auch zum Auftreten einer intensiven

Chemilumineszenz mit IF (B) als Emmitter. Die verschiedenen Reaktionswege sind im Schema in Abb. 3.28 zusammenfassend dargestellt.

Zentrale Spezies ist das Trihalogenradikal I_2F , das durch die direkte Reaktion von F-Atomen mit adsorbiertem Jod entsteht und das an der Oberfläche stabilisiert wird. Ihm stehen prinzipiell drei Wege offen:

- Der thermische Zerfall an der Oberfläche erzeugt IF im Schwingungsgrundzustand.
- Das gleiche Produkt kann in der Reaktion von I_2F mit einem weiteren F-Atom an der Oberfläche entstehen.
- Desorbiert das I_2F , so führt die Gasphasenreaktion mit einem F-Atom zur Bildung eines elektronisch angeregten IF-Moleküls.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß oberflächeninduzierte Reaktionen auch mit F_2 -Molekülen stattfinden, jedoch ist deren Effizienz um ein bis zwei Größenordnungen geringer als im Fall der Reaktionen mit F-Atomen.

Diese Ergebnisse werfen nun neues Licht auf das Verständnis der Gasphasenreaktionen im Interhalogensystem und tragen dazu bei, bisherige Widersprüche aufzulösen. Im folgenden Kapitel wird darauf eingegangen.

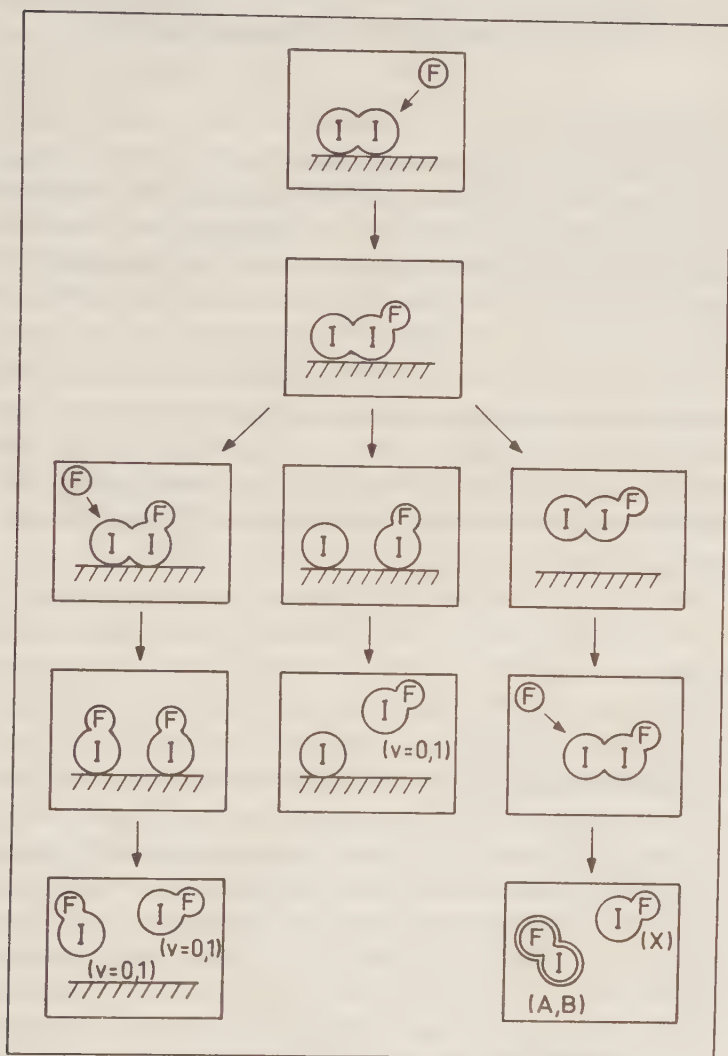


Abb. 3.28: Schematische Darstellung der im F/I_2 -System möglichen Reaktionswege

4. Die Bedeutung der Oberflächenprozesse für eine Neuinterpretation der Dynamik von Interhalogenphasenreaktionen

4.1. EINFÜHRUNG

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß im Jod/Fluor-Reaktionssystem verschiedene Oberflächenprozesse ablaufen können. Diese Tatsache wirft ein neues Licht auf frühere Arbeiten, die auf die Aufklärung der detaillierten Gasphasendynamik an diesem Interhalogensystem zielten, und ist geeignet, Widersprüche aufzuklären, die einer umfassenden Interpretation bislang im Wege standen.

Im folgenden Abschnitt werden die Konsequenzen der heterogenen Bildung von IF-Molekülen im Schwingungsgrundzustand für das Verständnis der Gasphasenreaktionen von F-Atomen mit der homologen Reihe IX (X=Cl, Br, I) dargestellt. Anschließend wird auf die Bedeutung der oberflächeninduzierten Bildung des Trihalogenradikals I_2F für das Auftreten der IF (B-X)-Chemilumineszenz eingegangen.

4.2. DAS MYSTERIUM DER HERKUNFT DER ÜBERHÖHTEN POPULATION VON IF ($v=0$)

Das Gasphasensystem $F + I_2 \rightarrow IF + I$ kann als Modellsystem aufgefaßt werden für die Untersuchung der detaillierten Dynamik von Reaktionen unter Beteiligung schwerer Massen. Für solche Systeme sind experimentelle Daten zur Konstruktion der Potentialhyperflächen im Moment noch unerlässlich. Beginnend mit 1972 entstanden eine Reihe von Arbeiten zu diesem Thema. Auf der Faraday Discussion No. 55 stellten Wong und Lee die Ergebnisse einer einfachen Produktwinkelverteilungsmessung vor [45]. Sie fanden eine nahezu isotrope Winkelverteilung mit einem geringfügig höheren Anteil der Streuung in Vorwärts- als in Rückwärtsrichtung. Ferner bestimmten sie den mittleren Anteil der Translationsenergie der Produkte an der Gesamtenergie $\langle f_T' \rangle$ zu 0,15. Sie folgerten daraus eine hohe Vibrationsanregung von IF, sofern nicht das I-Atom im $^2P_{1/2}$ -Zustand produziert wird. In der gleichen Diskussion stellten auch Grice et al. [46] eine

Winkelverteilungsmessung vor, die etwas differierte, jedoch auch keine eindeutige Präferenz für eine Streurichtung aufwies. Die mittlere Translationsanregung der Produkte wurde ebenfalls mit etwa 0,15 angegeben.

Die erste interne Produktzustandsanalyse mittels LIF am homologen System $F + ICl \longrightarrow IF + Cl$ durch Stein et al. [35] lieferte den Nachweis, daß die Vibrationszustände des IF bis zur Exoergizitätsgrenze ($v=9$) besetzt werden, und bei $v=7$ eine Inversion vorliegt. Donovan et al. [50] fanden für $F + I_2$ eine Inversion der Besetzung in den Zuständen $v=0$ bis $v=2$. Aufgrund der sehr begrenzten Anzahl der untersuchten Zustände und des schlechten Signal-Rauschverhältnisses, unter anderem bedingt durch die Verwendung eines gepulsten Farbstofflasersystems, waren jedoch keine eindeutigen Aussagen möglich.

1981 publizierten Trickl und Wanner weitgehend vollständige Produktvibrationsverteilungen, und zwar für die Reaktionen von F-Atomen mit der homologen Reihe ICl , $I\text{Br}$ und I_2 [47]. In allen Fällen fanden sich bimodale Verteilungen, d. h. mit zwei Maxima, einem bei $v=0$ sowie einem bei höheren v -Zuständen. Das Verzweigungsverhältnis war unterschiedlich, bei der Reaktion $F + I_2$ war der Anteil der Population in $v=0$ mit Abstand am höchsten. Summiert über alle Schwingungszustände ergab sich daher hier ein sehr niedriger Grad an mittlerer Schwingungsanregung der Produkte $\langle f'_v \rangle = 0,07$ [47]. Zusammen mit dem, aus der obigen Arbeit entnommenen, ebenfalls niedrigen Wert für die Translationsanregung $\langle f'_T \rangle = 0,15$ [45] verbleibt ein Restanteil von fast 0,8, der nur zu einem geringen Teil in Rotationsanregung gehen kann. Es wurde daher gefolgert, daß hier eine mikroskopische Verzweigung auftritt, wobei ein Kanal über einen langlebigen Komplex zur Bildung von IF ($v=0$) und von $I\ ^2P_{1/2}$ -Atomen führt, ein großer Teil der Exoergizität der Reaktion sich also in elektronischer Anregung der I-Atome wiederfindet. Bei dem anderen Kanal handelt es sich um eine direkte Reaktion, die hochschwingungsangeregte IF-Moleküle und $I\ ^2P_{3/2}$ -Atome als Produkte erzeugt (Abb. 4.1). Aufgrund der Meßdaten wurde das Verzweigungsverhältnis zu 8,1 bestimmt, d. h. mehr als 80 % der I-Atome würden demnach im $I\ ^2P_{1/2}$ -Zustand erzeugt. Qualitativ bestätigt wurden diese Ergebnisse durch Fluendy und Wheeler, die für $F + I_2$ gleichfalls eine bimodale Produktvibrationsverteilung fanden [74].

Das Interesse vieler Arbeitsgruppen richtete sich daraufhin verstärkt auf die

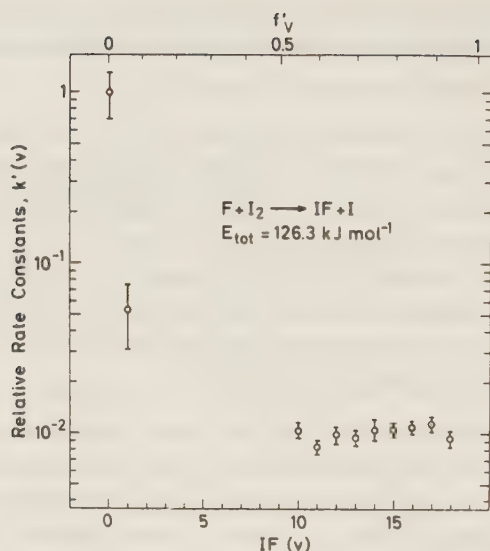


Abb. 4.1: Produktvibrationsverteilung für die Reaktion $F + I_2$ nach Trickl und Wanner [47]

Suche nach der Beteiligung von Spin-Bahneffekten in der Dynamik von chemischen Reaktionen und zwar nicht nur im System $F + I_2$ [75]. Das letztere System war jedoch im Hinblick auf die Möglichkeit eines chemisch gepumpten Jodlasers basierend auf dem ($I^2P_{1/2} \rightarrow I^2P_{3/2}$)-Übergang von besonderem Interesse. Mehrere Arbeitsgruppen suchten unter Verwendung von Strömungssystemen nach den angeregten I-Atomen. Diese konnten jedoch entweder überhaupt nicht [76-78] oder nur in geringen Mengen (79) nachgewiesen werden. Einen weiteren Hinweis darauf, daß für die beobachtete Bimodalität eine andere Interpretation zu geben ist, erbrachten schließlich Experimente von Vigué et al. mit einem modulierten F-Atomstrahl. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, daß die beobachtete Population in $IF(v=0)$ nicht auf den primären Gasphasenprozeß $F + I_2$ zurückzuführen ist. Es wurde vermutet, daß vielmehr ein Oberflächenprozeß eine Rolle spielt. Der Charakter dieses Prozesses konnte jedoch nicht bestimmt werden [48].

Die Ergebnisse der in Kap. 3. beschriebenen Untersuchungen am System $F+I_{2,ad}$ erbrachten den Beweis für die Existenz einer $IF(v=0)$ bildenden Oberflächenreaktion. Die dynamischen Informationen über diese Reaktion erlauben es nun, Ort und Effizienz dieses Prozesses in den früheren Arbeiten zu bestimmen [80]. Diese Thematik ist Inhalt des folgenden Abschnitts.

4.2.1. DIE BESTIMMUNG DES REALEN ANTEILS DER GASPHASENREAKTION IN DEN SYSTEMEN $F+I_2$, IBR UND ICL

Wie in Kap. 3.3 gezeigt, produziert die Reaktion von F-Atomen mit an einer Oberfläche adsorbierten Jodiden IF im Schwingungsgrundzustand mit einer Rotationstemperatur, die der Oberflächentemperatur entspricht. Falls dieser Prozeß tatsächlich verantwortlich ist für die in Abb. 4.1 am Beispiel der Reaktion $F+I_2$ gezeigte überhöhte Population in $v=0$, so sollte sich deren Anteil in einer relativ niedrigen Rotationstemperatur innerhalb der Rotationsbesetzungsverteilung im Schwingungsgrundzustand widerspiegeln. Diese niedrigere Temperatur müßte dann einen Wert zwischen 200 K und ca. 400 K aufweisen, wobei die erst bei 200 K einsetzende Bildung von $IF(v=0)$ die untere Grenze vorgibt und die Temperatur der wärmsten Teile der verwendeten Apparatur die obere Grenze markiert.

Abb. 4.2 zeigt am Beispiel $F+ICl$ ein rotationsaufgelöstes Spektrum der (5,0)-Bande; es handelt sich dabei um das der Ref. [47] zugrundeliegende Originalspektrum. Zusätzlich ist das Ergebnis einer Computersimulation dieser Bande wiedergegeben, wobei für die Darstellung einer Rotationstemperatur die zugehörige Bandenkontur gewählt wurde. Es zeigt sich, daß eine Computersimulation nur möglich ist, sofern man zwei verschiedene Rotationstemperaturen annimmt. Die hohe Temperatur (für $F+ICl$ bei etwa 2500 K) paßt gut in die Reihe der mit fallender Vibrationsquantenzahl ansteigenden Rotationstemperatur als Merkmal des Gasphasenprozesses. Dies wurde bereits von Trickl und Wanner [47] gezeigt, ebenso wie die Tatsache, daß für $v > 2$ keine Rotationsbimodalität vorliegt.

Die niedrigere Rotationstemperatur beträgt 320 K. Mit diesem Wert lassen sich nun Rückschlüsse ziehen auf den Ort, an dem die dafür verantwortliche Reaktion stattfindet. Die für die Experimente zu Ref. [47] benützte Apparatur ist identisch mit der in Kap. 2.3.2, Abb. 2.4 beschriebenen Kammer. Alle Wände sind auf

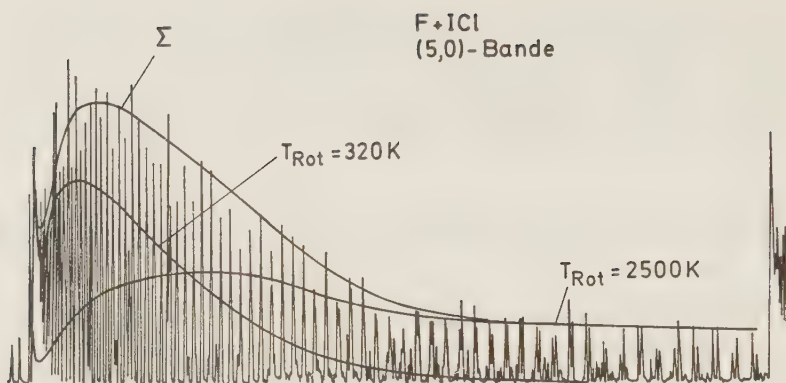


Abb. 4.2: Spektrum der rotationsaufgelösten (5,0)-Bande mit zugehöriger Computersimulation unter Verwendung zweier Rotationstemperaturen als Parameter

Flüssigstickstoff-Temperatur gekühlt und die einzigen warmen Teile stellen die beiden Düsen dar. Während die Temperatur der F-Atomquelle wahrscheinlich nur zwischen 250 und 270 K lag, betrug die gemessene Temperatur der Jodiddüse 305 K während der Experimente am System $F+ICl$ [47]. Die Vergleichswerte für die Reaktionen $F+IBr$ und $F+I_2$ lagen für die Düsentemperatur bei 305 und 348 K und für die entsprechende kalte Rotationstemperatur in dem Anregungsspektrum der (5,0)-Bande bei 300 und 350 K. Es ergibt sich also eine sehr gute Korrelation.

Es kann daher als gesichert angenommen werden, daß unter den gekreuzten Molekularstrahlbedingungen eine Oberflächenreaktion zwischen F-Atomen und solchen Jodidmolekülen stattfindet, die an den Außenwänden der Jodiddüse adsorbiert sind. Die geometrischen Verhältnisse sind in Abb. 4.3 dargestellt. Da die Düsen naturgemäß in der Nähe des Streuzentrums liegen, ist es denkbar, daß heterogen gebildete IF-Moleküle in das Detektionsvolumen gelangen und einen erheblichen Beitrag zur gemessenen Population in $v=0$ liefern. Wie in Kap. 3.3.2.3 gezeigt, gibt es experimentelle Bedingungen, bei denen der Oberflächenprozeß eine lineare Abhängigkeit vom Fluß der auf die Adsorbatschicht auftreffenden F-

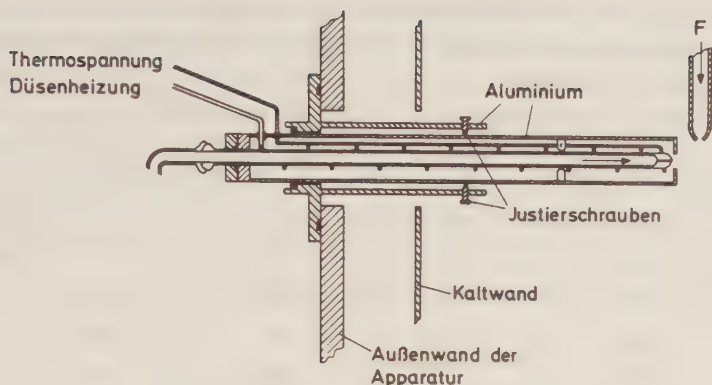


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Jodidquelle nach Trickl [19]

Atome aufweist. Dadurch läßt sich erklären, wieso für das in Ref. [47] beobachtete $v=0$ -Signal ebenso wie für das höherer Schwingungszustände eine solche Flußabhängigkeit gefunden wurde. Diese Linearität war als Beweis dafür gewertet worden, daß das Signal für IF-Moleküle im Schwingungsgrundzustand tatsächlich auf den bimolekularen Gasphasenprozeß $F+IX$ zurückzuführen ist.

Die analoge Erklärung für den überhöhten Anteil von IF($v=0$), nämlich die oberflächeninduzierte Bildung dieser Spezies, bietet sich an für die entsprechenden Ergebnisse, die mit der konzentrischen Düsenanordnung erhalten wurden. In Abwesenheit der LiF(001)-Fläche ist diese Überhöhung auf die an den Düsen stattfindenden Oberflächenprozesse zurückzuführen. Dies gilt ebenso für die beobachteten Restintensitäten dieser Signale, wenn zusätzlich die LiF(001)-Oberfläche den Reaktanden angeboten wird, jedoch auf niedriger Temperatur gehalten wird. Die ermittelten Rotationstemperaturen für IF($v=0$) sind niedriger als unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen, da hier auch die Temperatur der Düsen tiefer liegt.

Aufgrund der oben beschriebenen Spektrensimulationen unter Verwendung zweier Rotationstemperaturen ist es möglich, für die gesamte homologe Reihe den Anteil der Gasphasenreaktion an der Gesamtreaktion zu bestimmen, sowohl unter

gekreuzten Molekularstrahlbedingungen (GMS) als auch in den Messungen mit der konzentrischen Düsenanordnung (KDA). Die Daten für die drei Reaktionen sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1: $IF(v=0)$ -Rotationsanalyse für die Reaktionen $F+IX$ ($X=I, Br, Cl$)

	$F+I_2$	$F+IBr$	$F+ICl$
GMS			
$T_{R(1)}$	n. b.	2000 K	2500 K
$T_{R(2)}$	350 K	300 K	320 K
P_{GPh}	< 0,05	0,363	0,606
KDA			
$T_{R(1)}$	> 1000 K	-	1400 K
$T_{R(2)}$	260 K	-	260 K
P_{GPh}	0,07	-	0,266

n. b. : nicht bestimmbar

$T_{R(1)}$: hohe Rotationstemperatur

$T_{R(2)}$: niedrige Rotationstemperatur

P_{GPh} : realer Anteil der Gasphasenreaktion an der Population in $v=0$

4.2.2. NEUINTERPRETATION DER GASPHASENDYNAMIK VON $F+IX$

4.2.2.1. DIE REAKTION $F+I_2$

Wie bereits in der Einleitung vermerkt, ist die Reaktion $F+I_2$ innerhalb der homologen Reihe die am gründlichsten untersuchte. Auf der Faraday Discussion 1987 wurde von den beteiligten Gruppen gezeigt, daß sich jetzt die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten [47, 49, 51, 80] untereinander und ebenso auch mit den Trajektorienrechnungen von Fletcher und Whitehead [81] zu guter Übereinstimmung bringen lassen.

Diesen Trajektorienrechnungen liegt eine Potentialhyperfläche vom Typ einer erweiterten LEPS-Fläche zu Grunde, wobei als Übergangszustand eine lineare Konfiguration der drei Atome (F-I-I) angenommen wird (Abb. 4.4). Die Hyperfläche weist eine Mulde auf, deren Tiefe der experimentell bestimmten Stabilität des I_2F -Radikals [69] entspricht. Die zweiatomigen Potentialfunktionen sind aus den spektroskopischen Daten für I_2 und IF konstruiert. Außerdem existiert weder im Eingangs- noch im Ausgangskanal eine Barriere. Unter Berechnung klassischer Trajektorien wurde die Lage der Mulde solange variiert, bis die mittlere Translationsanregung der Produkte mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmte.

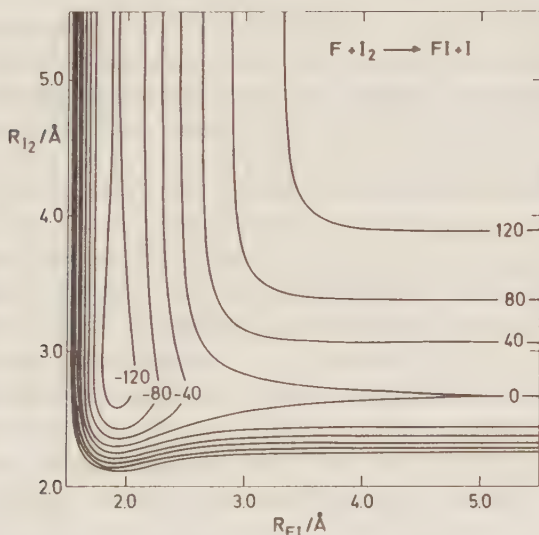


Abb. 4.4: LEPS-Potentialfläche für die Reaktion $F + I_2 \longrightarrow IF + I$ nach Fletcher und Whitehead [81]

In den Trajektorienrechnungen fanden sich keine Hinweise auf die Existenz eines langlebigen Komplexes, der zu einer statistischen Energieverteilung in den Produkten und damit zu einer hohen Population in niedrigen v -Zuständen führen

würde. Vielmehr tritt eine invertierte Vibrationsverteilung auf, die sich bis zur Exoergizitätsgrenze erstreckt (siehe Abb. 4.6, S. 94). Nur wenige Trajektorien zeigen einen direkten Angriff eines F-Atoms an einem der I-Atome unter Bildung eines IF-Moleküls. In den meisten Trajektorien nähert sich das F-Atom vielmehr zunächst dem einen I-Atom, zwingt dann die beiden I-Atome auseinander, und zwar so weit, daß es sich in die Bindung einschieben kann und entfernt sich dann mit dem zweiten I-Atom. Entscheidend für dieses Verhalten, das als "Migration" bezeichnet wird, sind langreichweitige Kräfte, die sich aus der Existenz der Mulde und dem Fehlen von Barrieren ergeben [81]. Erstmals gefunden wurde ein solcher Mechanismus von Polanyi im System $\text{H}+\text{ICl}$ [82].

Die direkten Trajektorien führen zu Vorwärtsstreuung, wohingegen der Migrationsmechanismus durch Rückwärtsstreuung, sowie weniger Vibrations- und mehr Rotations- und Translationsanregung der Produkte gekennzeichnet ist. Wird die Translationsenergie der Reaktanden erhöht, so wächst der Anteil der Migration.

Diese theoretischen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der jüngsten Streuexperimente von Grice et al. am System $\text{F}+\text{I}_2$ bei einer Stoßenergie von 40 kJ/mol [51]. Die Produkt-Fluß-Winkelverteilungsmessungen zeigen eine vorwärtsgestrene Komponente mit niedriger Translationsenergie, die auf eine Reaktion mit I_2 hinweist, welches bezüglich der Kollisionsebene stark geneigt ist (Abb. 4.5 a,b, gestrichelte Linie). Hierfür wird hohe Vibrations- und Rotationsanregung erwartet [51]. Zugleich findet man eine rückwärtsgestrene Komponente mit höherer Translationsenergie, die der Reaktion mit I_2 , welches in der Streuebene liegt, zugeordnet wird (Abb. 4.5 a,b, gepunktet). Es handelt sich um den Produktanteil, der auf den Migrationsmechanismus zurückzuführen ist.

Die Winkelverteilung ist also aus zwei verschiedenen Komponenten zusammengesetzt, weshalb sie sich nicht mit einer Vorwärts-Rückwärtssymmetrie und mit einem über einen langlebigen Komplex ablaufenden Mechanismus gleichsetzen läßt. Insgesamt ergibt sich eine mittlere Translationsanregung der Produkte $\langle f'_T \rangle = 0,30$, ein Wert, der höher als in den früheren Arbeiten [45, 46] liegt, die bei Stoßenergien von 8,1 bzw. 3,2 kJ/mol durchgeführt worden waren. Da gemäß den Trajektorienrechnungen sich auch in diesem System die allgemeine Regel bestätigt, daß sich eine Erhöhung der Translationsenergie der Reaktan-

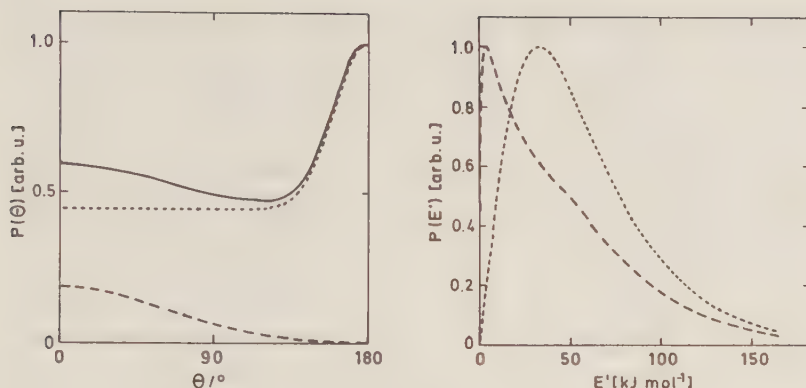


Abb. 4.5: Winkelverteilung (links) und Translationsenergieverteilung (rechts) von IF für die Reaktion $F + I_2 \rightarrow IF + I$ im Schwerpunktsystem nach Grice et al. [51]; gestrichelt: vorwärtsgesteuerte Komponente, gepunktet: rückwärtsgesteuerte Komponente

den in erhöhter Translation der Produkte wiederfindet, könnten die gefundenen Unterschiede in den verschiedenen Ausgangsbedingungen begründet liegen.

Abb. 4.6 zeigt nun im Vergleich die Ergebnisse der Trajektorienrechnungen, sowie der LIF-Arbeiten für die Produktvibrationsverteilung im System $F + I_2$. Die Korrektur des Oberflächeneffektes konnte für die Messungen mit der konzentrischen Düsenanordnung (Δ) in dieser Arbeit rigoros durchgeführt werden und zwar durch einen Vergleich mit der ebenfalls gemessenen Verteilung für die Reaktion $F + ICl$, für die eine vollständige Populationsanalyse zwischen $v=0$ und $v=10$ erhalten wurde. Dadurch kann ein konkreter Wert für die Besetzung in $v=0$ in Relation zum hinteren Zweig der Verteilung angegeben werden. Aufgrund des schlechteren Signal-Rauschverhältnisses war dies für die Messungen unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen ($\circ$) nicht möglich. Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Abschätzung bestätigt jedoch im wesentlichen das Ergebnis. Die beiden Datensätze zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Besetzungen in hohen v -Zuständen. Die Ergebnisse der Trajektorienrechnungen (Histogramm) passen zu

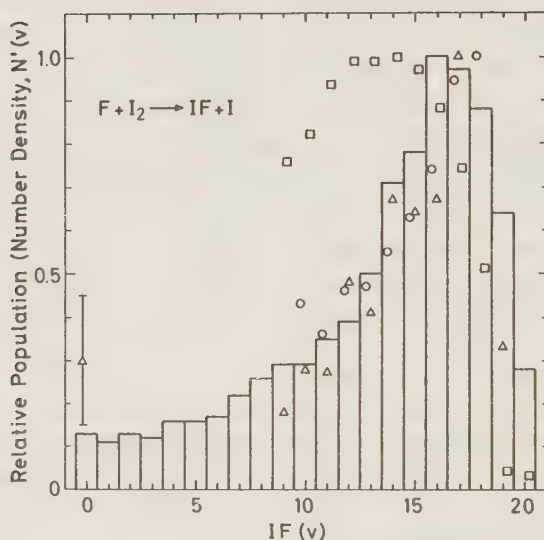


Abb. 4.6: Vergleich der Produktvibrationsverteilungen für die Reaktion $F + I_2$ aufgrund von Trajektorienrechnungen (Histogramm) [81] sowie von LIF-Messungen (Δ = vorliegende Arbeit, $\circ$ = Ref. [47] und $\square$ = Ref. [49])

beiden Teilen der Verteilungen.

Die Verteilungen sind invertiert mit einem Maximum bei $v=18$. Die Population in $v=0$ entspricht der in $v=9$; es liegt keine bimodale Verteilung mehr vor und eine lineare Interpolation über den aufgrund der laserinduzierten Jodfluoreszenz nicht zugänglichen Bereich scheint daher gerechtfertigt zu sein. Daraus ergibt sich im Mittel ein Anteil $\langle f'_V \rangle$ von 0,63 der Gesamtexoergizität der Reaktion, der in Produktvibration geht. Zusammen mit den Werten für die Translationsanregung $\langle f'_T \rangle$, die zwischen 0,15 und 0,30 liegen, sowie dem Wert von 0,15, den man für $\langle f'_R \rangle$ in Rechnung stellen kann (dies entspricht dem für die Reaktion $F + ICl$ bestimmten Anteil [47]), läßt sich hiermit die Dynamik der Reaktion durch einen

Reaktionskanal verstehen. Ein Anteil von 3 % des zu $I^2P_{1/2}$ führenden Kanals [79] kann aufgrund der vorliegenden Messungen weder bestätigt noch widerlegt werden, da dessen Beitrag innerhalb der Fehlergrenze läge.

Die von Vigué et al. mit den gleichen Methoden ermittelte Vibrationsverteilung für $F+I_2$ bei einer Stoßenergie von 10,6 kJ/mol ($\square$) zeigt ebenfalls eine Inversion für hohe v -Zustände, allerdings ist das Maximum etwas verschoben, nämlich zu $v=14$. Der Anteil der mittleren Vibrationsanregung $\langle f'_V \rangle$ wird hier zu 0,70 bestimmt, wobei jedoch anzumerken ist, daß in diese Berechnung nur die durch die Messung erfaßbaren Zustände $v=9$ bis $v=19$ miteinbezogen werden. Da die Besetzung in den anderen Niveaus sicher nicht auf 0 zurückgeht (siehe oben) dürfte der Wert daher zu hoch angesetzt sein. Experimentell wurde in dieser Arbeit keine der Gasphasenreaktion zuzuordnende Besetzung in $v=0$ gefunden [49].

Der von Vigué et al. verwendete Ringlaser mit seiner schmalen Linienbreite ermöglichte eine Bestimmung der Population in hohen J -Zuständen aus überlappenden Spektren. Es zeigte sich, daß diese innerhalb der zu $v=9$ bis $v=14$ gehörenden Rotationsverteilungen teilweise stark überbesetzt sind. Hier ist der Migrationsmechanismus in der Verteilung der inneren Energie sichtbar, und zwar wie von der Theorie gefordert, liegt hohe Rotationsanregung bei mittleren v -Zuständen vor. Ungeklärt bleibt jedoch, ob diese Besetzung bei den Messungen mit einem linearen Laser nicht erfaßt wird, weil in der Auswertung die Höhe des unaufgelösten Bandenkopfes und damit nur die Intensität der zu niedrigen J gehörenden Linien als Maß für die Gesamtpopulation des jeweiligen v -Zustandes dient, oder ob ein Einfluß der in den beiden Studien verwendeten unterschiedlichen Stoßenergien vorliegt. Für höhere Stoßenergien würde man mehr Migration und damit auch mehr Rotationsanregung erwarten. Diese Überbesetzung hoher J -Zustände ist wahrscheinlich verantwortlich für die Unterschiede in den Vibrationsverteilungen (Δ , $\circ$ und $\square$ in Abb. 4.6) [83].

4.2.2.2. DIE SYSTEME F+ICl UND F+IBr

Die Abbildungen 4.7 a und b zeigen die Produktvibrationsverteilungen der Reaktionen F+ICl und F+IBr nach Korrektur um den auf Oberflächenprozesse zurückzuführenden Anteil.

Beide Verteilungen weisen starke Ähnlichkeiten auf. Für das System F+ICl liegen mehr Daten zur internen Energieverteilung vor und zusätzlich steht für weitergehende Interpretationen eine neuere IF-Produkt-Fluß-Winkel-Messung von Grice et al. zur Verfügung [52]. Daher beschränkt sich die folgende Diskussion auf dieses Reaktionssystem.

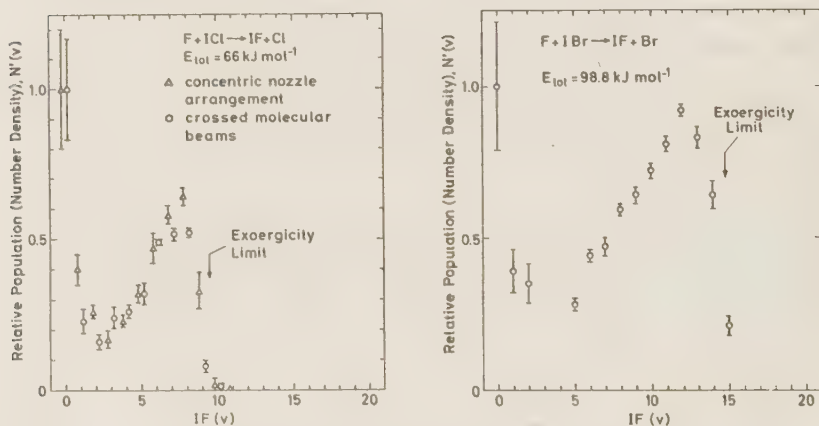


Abb. 4.7: Produktvibrationsverteilungen für die Reaktionen F+ICl und F+IBr unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen (korrigierte Werte aus Ref. 47) sowie für F+ICl mit der konzentrischen Düsenanordnung

Ähnlich zum System F+I₂ findet sich eine invertierte Verteilung bei hohen v-Zuständen, und zwar mit Besetzung bis zur Exoergizitätsgrenze. Die Verteilung fällt jedoch nicht monoton bis $v=0$, sondern besitzt dort ein zweites Maximum. Das heißt, selbst nach der Korrektur um den Anteil des Oberflächeneffektes bleibt eine deutliche Bimodalität bestehen. Wie in Abb. 4.7 a gezeigt, liegen die Werte

für die Besetzung in $v=0$ relativ zum zweiten Maximum bei $v=8$ innerhalb der Fehlergrenze für beide experimentelle Varianten (gekreuzte Molekularstrahlen und konzentrische Düsenanordnung). Außerdem wurde der Populationsanteil entsprechend der hohen Rotationstemperatur unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen mit zwei verschiedenen Verfahren zu ca. 60 % bestimmt: zum einen durch das in dieser Arbeit verwendete Simulationsprogramm, zum anderen in der Arbeit von Trickl und Wanner [47] durch einen mean least square Fit der (5,0)-Bande. Das Vorliegen einer realen Vibrationsbimodalität im System $F+ICl$ aufgrund eines reinen Gasphasenprozesses kann daher als gesichert angenommen werden und findet sich ebenso im System $F+IBr$, wenn auch weniger deutlich ausgeprägt.

Ähnlich zum F/I_2 -System wurden in den Streuexperimenten von Grice et al. zwei Streuwinkelkomponenten mit unterschiedlicher Translationsenergieverteilung gefunden [52]. Allerdings besitzt diesmal die Vorwärtskomponente die höhere Translationsenergie. Hierfür wird ein "direct-stripping"-Mechanismus mit geringerer Anregung innerer Freiheitsgrade der Produktmoleküle verantwortlich gemacht. Die Rückwärtskomponente mit niedrigerer Translationsenergie weist auf einen Bildungsmechanismus hin, bei dem ein höherer Anteil der Gesamtenergie auf Vibrationszustände des IF übertragen werden kann.

Der Anteil der Translationsenergie der Produkte an der Gesamtexoergizität $\langle f'_T \rangle$ beträgt in Abhängigkeit vom Streuwinkel zwischen 0,4 und 0,6, in Übereinstimmung mit dem Wert von 0,6, der sich aus den in dieser Arbeit bestimmten internen Energieverteilungen entsprechend $\langle f'_T \rangle = E_{tot} - \langle f'_V \rangle - \langle f'_R \rangle$ berechnen läßt. Eine Diskrepanz ergibt sich jedoch durch die Tatsache, daß eine bimodale Vibrationsverteilung auch eine bimodale Translationsverteilung nach sich zieht, wobei der energetische Abstand der Maxima in beiden Verteilungen den gleichen Wert aufweisen sollte. In der Geschwindigkeitsverteilung für $F+ICl$ finden sich zwar die beiden oben beschriebenen Komponenten, jedoch liegen sie nur 18 kJ/mol und nicht wie aufgrund der Energiedifferenz zwischen $v=0$ und $v=8$ gefordert, 62 kJ/mol voneinander getrennt.

Man muß jedoch bei der Diskussion berücksichtigen, daß in beiden Arbeiten deutlich unterschiedliche Stoßenergien verwendet wurden, 3,2 kJ/mol bei der LIF-Untersuchung und 34 kJ/mol bei den Fluß-Winkel-Messungen. Es ist durchaus

möglich, daß die beobachteten Unterschiede auf eine Änderung der Dynamik der Reaktion aufgrund unterschiedlicher Translationsanregung der Reaktanden zurückzuführen ist. Einen Hinweis dafür liefert ein LIF-Experiment am System $F+ICl$, bei dem die Stoßenergie von 3,2 auf 6,5 kJ/mol erhöht wurde [18]. Hierbei änderte sich das Besetzungsverhältnis $N'(v=9)/N'(v=0)$ von 0,04 nach 0,23, d. h. in die richtige Richtung, um die oben beschriebenen Unterschiede auf Unterschiede in den Ausgangsbedingungen zurückführen zu können.

Tabelle 4.2 faßt nun die Produktvibrationsverteilungen für die Reaktionen $F+IX$ ($X=Cl, Br, I$) nach Korrektur um den Anteil des Oberflächeneffektes zusammen, und zwar sowohl für die Messungen unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen als auch für die unter Verwendung der konzentrischen Düsenanordnung. Bei letzterer Konfiguration kann von einer Translationsequilibrierung der Produkte ausgegangen werden; eine Fluß-Dichte-Korrektur sollte daher nicht nötig sein. Die gute Übereinstimmung der Verteilungen mit den unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen gewonnenen, weist daraufhin, daß die von Trickl und Wanner [47] durchgeführte Korrektur zu groß war. Der Grund hierfür liegt darin, daß nach heutigem Wissen die der Korrektur zugrundegelegte Vorwärtsstreuung nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

In Tab. 4.2 werden außerdem die mittleren Anteile der Rotations-, Vibrations- und Translationsanregung der Produkte der drei Reaktionen aufgeführt. Diese Aufstellung zeigt, daß inzwischen von der Dynamik dieser Klasse von Reaktionen ein relativ vollständiges Bild gewonnen werden konnte. Dabei liefert die laserinduzierte Fluoreszenz Informationen über die interne Zustandsverteilung der Produktmoleküle und damit die komplementäre Information zu den Produkt-Fluß-Winkelmessungen, aus denen Daten über die kinetische Energie gewonnen werden können.

Tab. 4.2: Produktvibrationsverteilungen für F+IX

v	F+I ₂	F+I ₂	F+IBr	F+ICl	F+ICl
	GMS	KDA	GMS	GMS	KDA
0	-	0,33±0,15	1,00±0,21	1,00±0,17	1,00±0,20
1	-	-	0,39±0,07	0,23±0,07	0,40±0,05
2	-	-	0,35±0,18	0,16±0,04	0,26±0,02
3	-	-	-	0,24±0,06	0,17±0,03
4	-	-	-	0,26±0,03	0,23±0,02
5	-	-	0,28±0,06	0,32±0,06	0,32±0,03
6	-	-	0,44±0,06	0,49±0,01	0,47±0,05
7	-	-	0,47±0,09	0,51±0,03	0,58±0,03
8	-	-	0,59±0,06	0,52±0,02	0,64±0,03
9	-	0,17±0,01	0,64±0,07	0,08±0,03	0,33±0,06
10	0,43±0,04	0,25±0,05	0,72±0,06	0,02±0,003	0,02±0,005
11	0,36±0,03	0,19±0,03	0,81±0,07		
12	0,46±0,05	0,45±0,13	0,92±0,06		
13	0,47±0,05	0,38±0,02	0,83±0,10		
14	0,55±0,08	0,61±0,09	0,64±0,13		
15	0,63±0,05	0,59±0,05	0,21±0,08		
16	0,74±0,07	0,65±0,04	0,005±0,004		
17	0,94±0,08	1,00±0,06			
18	1,00±0,09				
19	<0,25	0,33±0,06			
< f' _V >	-	0,63	0,55	0,43	0,46
< f' _R >	-	-	-	0,16	-
< f' _T >	0,15-0,30	-	-	0,4-0,6	-

4.3. DIE GASPHASENREAKTION $F + I_2F \longrightarrow IF(B) + IF(X)$ - FOLGE DER OBERFLÄCHENSTABILISIERTEN BILDUNG VON I_2F

Es gilt inzwischen als gesichertes Wissen, daß die Gasphasenreaktion von F-Atomen mit dem Trihalogenradikal I_2F zu IF im elektronisch angeregten B-Zustand führt und daher verantwortlich ist für die IF (B $\rightarrow$ X) Chemilumineszenz im Jod/Fluor-System [70]. Diese Interpretation geht auf Lee et al. zurück [68], die unter Einzelstoßbedingungen I_2F als Produkt der Reaktion von F_2 mit I_2 bei Stoßenergien oberhalb von 17 kJ/mol nachweisen konnten. In diesen gekreuzten Molekularstrahlexperimenten wurde ferner gezeigt, daß die auftretende Chemilumineszenz auf die Reaktion zwischen F-Atomen und I_2F innerhalb des primär gebildeten Stoßkomplexes zurückzuführen ist [69]. Eine lange diskutierte 4-Zentrenreaktion zwischen F_2 und I_2 konnte aufgrund der IF-Streuwinkel- und Geschwindigkeitsverteilungen ausgeschlossen werden. Die für eine 4-Zentrenreaktion zu erwartende Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie (es entstehen 2 gleiche Teilchen) und breite Geschwindigkeitsverteilung (aufgrund der hohen Exoergizität der Reaktion) wurden nicht gefunden, vielmehr zeigte sich eine scharfe Vorwärtsstreuung [68].

In den Experimenten am System $F + I_2$ beobachteten Trickl und Wanner ebenfalls eine begleitende Chemilumineszenz, deren Intensität so hoch war, daß sie eine spektrale Zerlegung erlaubte. Die Emission konnte elektronisch angeregtem IF (B) zugeordnet werden. Eine Populationsanalyse des B-Zustandes lieferte die in Abb. 4.8 gezeigte Vibrationsverteilung (○), die einen statistischen Charakter besitzt und sich bis $v=5$ erstreckt [72]. Dies ist in Übereinstimmung mit der Exoergizität der Reaktion $F + I_2F \longrightarrow IF + IF$, die sich aufgrund der von Lee et al. bestimmten Stabilität des Trihalogenradikals zu 248,5 kJ/mol berechnen läßt [68]. Die Autoren ordneten daher die erhaltene Vibrationsverteilung dieser Reaktion zu [72]. Da die Exoergizität bezogen auf die Bildung von IF(B) nur 26 kJ/mol beträgt und es sich um die Reaktion eines Atoms mit einem dreiatomigen Teilchen handelt, ist es nicht unwahrscheinlich, daß sie bei den hier zur Verfügung stehenden thermischen Stoßenergien über einen relativ langlebigen Komplex läuft. Dies kann die statistische Verteilung der Energie auf die Schwingungszustände des Produktes IF (B) erklären.

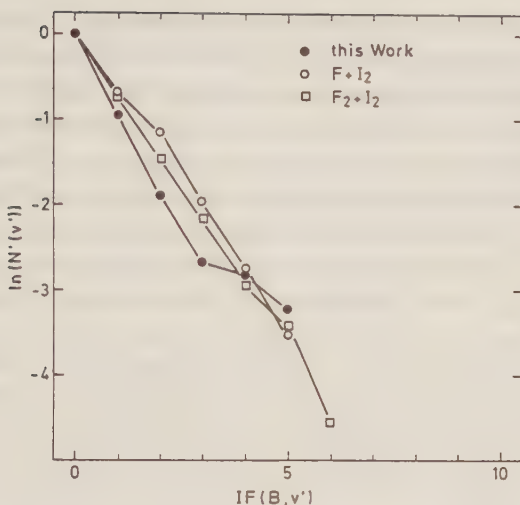


Abb. 4.8: Vibrationszustandsverteilungen von $IF(B^3\Pi)$ unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (● vorliegende Arbeit (Kap. 3.3.3), ○ in gekreuzten Molekularstrahlexperimenten [72] und □ in einem Strömungssystem [70])

Unklar blieb jedoch, wie das I_2F gebildet wird. Die Reaktion von schnellen F_2 -Molekülen mit I_2 , analog zu den Bedingungen bei Lee scheidet aus, da die wenigen F_2 -Moleküle, die aus der effusiven F-Atomquelle austreten, nicht genügend Stoßenergie besitzen. Die Reaktion von I_2 mit schwingungsangeregten F_2 -Molekülen, die in der Mikrowellenentladung entstehen könnten, erscheint aufgrund der geringen Dichten dieser Spezies ebenfalls unwahrscheinlich. Die Reaktion $F + I_2$ kommt nicht in Betracht, da die Lebensdauer des hochangeregten intermediären Komplexes I_2F um Größenordnungen zu kurz ist, um einen zweiten Stoß mit einem F-Atom zu ermöglichen. Eine Bildung des I_2F -Radikals über die Reaktion $F + I_2 + M$, wobei M als dritter Partner die Überschußenergie abführt, kann als reiner Gasphasenprozeß bei den in den Experimenten verwendeten geringen Dichten im Streuzentrum mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Anders sieht es jedoch aus, wenn M eine Wand in der Reaktionszone darstellt. Eine solche heterogene Reaktion konnte in Kap. 3. der vorliegenden Arbeit zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die hohe Intensität der hierbei beobachteten, oberflächeninduzierten Chemilumineszenz und deren Vibrationsverteilung (siehe Abb. 4.8, ●), die in guter Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen Experiment unter gekreuzten Molekularstrahlbedingungen steht (○), lassen es als gesichert erscheinen, daß das I_2F als Folge eines heterogenen Bildungsprozesses in der Gasphase auftritt. Ort der Entstehung dieses Teilchens ist wiederum, analog zur Bildung von $IF(v=0)$ (siehe Kap. 4.2), die Oberfläche der Jodiddüse. Ihre Temperatur beträgt 350 K und dies ist auch die Oberflächentemperatur, bei der im System $F/I_2/LiF(001)$ die maximale Bildungsrate der Chemilumineszenz beobachtet wurde. Nach seiner Bildung und Stabilisierung an der Düsenoberfläche kann das I_2F in Richtung des Streuzentrums desorbieren. Dort läuft also neben der Gasphasenreaktion des F-Atomstrahles mit dem I_2 -Strahl auch eine weitere mit einem I_2F -Strahl ab, d. h. die Chemilumineszenz ist ebenfalls Ergebnis eines gekreuzten Molekularstrahlexperimentes unter Einzelstoßbedingungen.

Die hier unter sehr gut definierten Bedingungen beobachtete Chemilumineszenz war auch Gegenstand mehrerer Untersuchungen bei höheren Drücken; so gelang Durie der erstmalige Nachweis der Existenz von IF , indem er die beim Überleiten von molekularem Fluor über Jodkristalle beobachtete Chemilumineszenz spektral zerlegte und die Emissionsbanden dem $B(^3\Pi) - X(^1\Sigma)$ -System zuordnete [84]. Spätere Arbeiten wurden in Zell- bzw. Strömungssystemen bei Drücken zwischen 0,3 und 2,3 mbar durchgeführt, wodurch gewährleistet ist, daß die gemessenen Produktvibrationsverteilungen im Bereich der naszenten Verteilungen liegen* [70, 73, 85].

*Bei einem Druck von 1 mbar liegt die Zahl der Stöße, die ein Teilchen pro sec erfährt, bei etwa 10^6 . Innerhalb der Lebensdauer des $IF(B)$ -Zustandes von ca. $7 \mu s$ [32] finden also etwa 10 Stöße statt. Aufgrund von Relaxationsuntersuchungen [55] ist bekannt, daß V-T-Relaxationsprozesse in einzelnen Schritten mit $\Delta v=1$ auftreten und zwar mit Querschnitten, die 10^{-2} des gaskinetischen Querschnittes entsprechen. Dies bedeutet, daß etwa 100 Stöße nötig sind, um die Verteilung um etwa eine Quantenzahl zu relaxieren. Innerhalb der elektronischen Lebensdauer der IF -Moleküle sollte die Vibrationsverteilung also nur geringfügigen Veränderungen unterworfen sein. Anders verhält es sich mit der

Die Vibrationspopulationsanalyse im B-Zustand lieferte häufig Boltzmann-Verteilungen, die sich maximal bis $v=6$ erstrecken und Vibrationstemperaturen zwischen 600 und 1200 K aufwiesen, je nach experimentellen Bedingungen und verwendeten Auswerteverfahren (Abb. 4.8, □). Nur bei dem niedrigsten in einem Zellexperiment [73] verwendeten Druck, waren, ähnlich zu den Spektren unter Einzelstoßbedingungen [72], dem (B-X)-Emissionsspektrum Banden überlagert, die dem elektronischen ($A^3\Pi$)-Zustand des IF zugeordnet werden konnten. Dessen Lebensdauer ist so lang, daß nur bei sehr niedrigen Drücken die Emission mit elektronischen Quenchprozessen in Stößen konkurrieren kann.

Ein weiteres Indiz dafür, daß auch in den Strömungssystemen die Reaktion $F+I_2F$ für das auftretende Leuchten verantwortlich ist, lieferte unlängst ein Experiment, in dem es gelang, in einer I_2/F_2 -Flamme I_2F massenspektroskopisch nachzuweisen und dessen Konzentration in Beziehung zur Chemilumineszenz zu setzen [86]. Es stellt sich jedoch auch hier wiederum die Frage, wodurch das I_2F gebildet wird. Falls die endotherme Reaktion F_2+I_2 für die Entstehung verantwortlich ist, so ist eine Energie von 17 kJ/mol für die Überwindung der Schwelle nötig. Messungen in einem Strömungssystem erbrachten Hinweise, daß der Anteil der bimolekularen Stöße, die bei Raumtemperatur diese Stoßenergie aufweisen, ausreichen könnte, um zumindest größenordnungsmäßig die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion F_2+I_2 zu erklären [87]. Somit wäre diese Reaktion in der Gasphase sowohl die Quelle für I_2F als auch für F-Atome, die dann für Folgereaktionen zur Verfügung stünden. Mit gleicher Berechtigung kann jedoch auch der Oberflächenprozeß zumindest teilweise für die Bildung von I_2F und damit für die in der Gasphase auftretende Chemilumineszenz verantwortlich gemacht werden. Dies gilt umso mehr, je niedriger die Drücke liegen, da hier aufgrund der zunehmenden freien Weglänge die Bedeutung von Stoßprozessen mit der Wand zunimmt.

Rotationsverteilung. Hier wurde gefunden, daß die R-T-Relaxation sehr effizient mit gaskinetischen Querschnitten in großen Schritten ($\Delta J=10$) abläuft, sodaß in den Zellexperimenten thermalisierte Rotationsverteilungen auftreten [73, 85].

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß zumindest für einen Teil der Chemilumineszenzergebnisse die oberflächenstabilisierte Bildung von I_2F aus $I_{2,ad}$ und F-Atomen bzw. F_2 -Molekülen als erster Schritt verantwortlich ist und eine korrekte Trennung zwischen Gasphasen- und Oberflächenprozessen nur möglich ist, sofern unter sehr definierten Ausgangsbedingungen z. B. in Molekularstrahl-experimenten gearbeitet wird.

Den Hintergrund für die Vielzahl von Forschungsarbeiten zur Chemilumineszenz in Strömungssystemen bildete die Suche nach einem chemischen Laser im Sichtbaren. Der Vorschlag, hierfür den B-X-Übergang im Jodmonofluorid auszunützen, geht auf Clyne und McDermid zurück [32]. IF erscheint aufgrund verschiedener spektroskopischer Eigenschaften als geeigneter Kandidat: Die Lebensdauern im 3B -Zustand betragen etwa $7 \mu s$ für $0 \leq v' \leq 9$, wodurch einerseits die Aufrechterhaltung einer genügend hohen Inversion während des chemischen Pumpprozesses gewährleistet ist, andererseits sich noch genügend hohe Querschnitte für die stimulierte Emission für viele $v' \rightarrow v''$ -Übergänge ergeben. Aufgrund der Tatsache, daß der Gleichgewichtsabstand der Kerne im $B^3\Pi$ -Zustand 10 % größer als im Grundzustand ist, sind wegen des sich daraus ergebenden Verhaltens der Franck-Condon-Faktoren Übergänge aus dem B-Zustand bevorzugt, die auf höheren Schwingungsniveaus des X-Zustandes und nicht auf $v'' = 0$ enden [88].

Nach optischem Pumpen von IF in verschiedene v-Zustände des B-Zustandes wurde unter bestimmten Druckbedingungen Laseremission auf der $(v', J') \rightarrow (v'', J'') = (0, 22) \rightarrow (4, 21)$ -Bande gefunden, und zwar unabhängig davon, welches (v', J') -Niveau gepumpt worden war [89]. Bei den verwendeten Drücken von ca. 10 mbar findet offenbar eine Thermalisierung im B-Zustand durch V-T-Stöße statt, bevor elektronische Quenchprozesse wirksam werden - auch dies eine Folge der langen Lebensdauer des IF-Moleküls. Dies bedeutet, daß man auf diese Weise hohe Besetzungen in $v' = 0$ erreichen kann, selbst wenn der Pumpmechanismus viele Zustände besetzt und zunächst nur eine unzureichende Inversion vorliegt. Ein chemischer Laser basierend auf dem (B-X)-Übergang des IF-Moleküls scheint also möglich, sofern ein effektiver chemischer Pumpmechanismus gefunden wird.

In einem solchen chemischen Pumpschema könnte unter Umständen die Oberflächenreaktion $F + I_{2,ad}$ entscheidend beteiligt sein, da sie in sehr effektiver Weise zu einer hohen Konzentration von I_2F in der Gasphase beitragen kann, das dort die Möglichkeit hat, mit F-Atomen unter Bildung von elektronisch angeregtem IF abzureagieren. Ein Vorteil dieser Reaktionssequenz läge darin, daß sie zu einer Boltzmann-Verteilung im B-Zustand führt, also den für die Laseremission besonders vorteilhaften Schwingungsgrundzustand bevorzugt besetzt. Zwar erzeugt der Oberflächenprozeß zugleich eine hohe Population von IF in $v=0$ des elektronischen Grundzustandes, dies ist aber für die Inversion ohne Belang, da die entscheidenden Übergänge nicht in diesem Niveau, sondern vielmehr in höheren Schwingungszuständen enden. Dies bedeutet, daß der gefürchtete "Flaschenhals" in einem chemischen Laser, also die Vernichtung der Inversion durch die gleichzeitige Besetzung des unteren Laserniveaus durch die Reaktion nicht auftritt. Die obigen Überlegungen, sowie die Ergebnisse aus Kap. 3. führen zu dem Schluß, daß eine Heizung der Düsen oder die Gegenwart einer zusätzlichen warmen Oberfläche ($T_S \approx 350$ K) im Bereich des Reaktionsvolumens die Chancen für das Erreichen der nötigen Inversion steigen ließen.

4.4. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Als Folge dieser Arbeit und einer Arbeit aus der Gruppe von Polanyi [66] liegen jetzt zwei Beispiele vor, die zeigen, daß aufgrund eines Oberflächenprozesses Produkte in der Gasphase auftreten können, die in ihrer inneren Energieverteilung abweichen von der Verteilung, die allein durch die analoge Gasphasenreaktion hervorgerufen wird. Es handelt sich dabei um die Reaktion von Fluoratomen mit Wasserstoff bei Oberflächentemperaturen unter 30 K [66] und zum anderen um die Reaktion von F-Atomen mit Jod bzw. Jodiden bei Temperaturen über 200 K. Eine Voraussage über die Temperaturabhängigkeit der Effizienz solcher heterogener Reaktionen ist schwierig, da zwei gegenläufige Tendenzen bestimmend sind. Niedrige Temperaturen begünstigen die Adsorption der Reaktanden und erhöhen dadurch die Konzentration der Partner am Reaktionsort, andererseits kann hierdurch die Desorption des Produktes verhindert werden.

Eine Beseitigung der für Gasphasenuntersuchungen unerwünschten heteroge-

nen Prozesse durch eine thermische Abschirmung aller potentiellen Oberflächen erfordert daher Kenntnisse über den Mechanismus der Reaktion, die dadurch unterdrückt werden soll. Die Verwendung gepulster Düsen bei gleichzeitiger Überwachung des zeitlichen Verlaufs des Produktsignals stellt wahrscheinlich die beste Kontrollmöglichkeit dar, ist jedoch nicht immer möglich, wie zum Beispiel bei Halogenatomstrahlen. Ein mechanischer Strahlunterbrecher kann die Verhältnisse unter Umständen komplizierter machen, da er eine zumeist warme Fläche darstellt, die Ort eines Oberflächenprozesses sein kann. Nur in Fällen, in denen ein Produktsignal, das eindeutig der Gasphasenreaktion zugeordnet werden kann, als Referenzsignal zur Verfügung steht, kann diese Methode eine Unterscheidung erlauben [48]. Ebenso erlauben Streuwinkelverteilungsmessungen mit einem Flugzeitmassenspektrometer Aussagen darüber, ob die beobachteten Produkte aufgrund ihrer Kinematik wirklich ihren Ursprungsort im Streuzentrum haben können oder aber von einem anderen Teil der Apparatur in den Detektor gelangen [51].

Auf jeden Fall erscheint Vorsicht geboten, wenn Rotations- oder Vibrationsbimodalitäten auftreten. Eine Bimodalität kann Ausdruck einer mikroskopischen, aber ebenso einer makroskopischen Verzweigung sein, also auch durch das gleichzeitige Ablaufen zweier Reaktionen hervorgerufen werden, die zum gleichen Produkt führen. Sie kann daher, wie für den vorliegenden Fall ausgeführt, Ergebnis sein der Summation über die Produktenergieverteilungen einer Gasphasen- und einer Oberflächenreaktion.

Ironischerweise spiegeln damit in ungünstigen Fällen Maschinen, die konstruiert wurden, um eine saubere Trennung einzelner Elementarschritte zu ermöglichen, dennoch die realen Verhältnisse wider, wie sie in der Natur vorliegen, wo in komplizierten Gasphasenreaktionssystemen Oberflächenprozesse von größerer Bedeutung sind, als lange angenommen. Es sei in diesem Zusammenhang an das Ozonproblem erinnert. In den Modellen von Crutzen und Arnold stellen heterogene Reaktionen an Wasser-Salpetersäure-Aerosolen entscheidende Schritte in der Reaktionssequenz dar, die für das Auftreten des antarktischen Ozonloches verantwortlich ist [142].

5. Die Dynamik der Ätzreaktion von Fluor mit Kupfer

5.1. EINFÜHRUNG

An dem Reaktionssystem $F + I_{2,ad}$ konnte gezeigt werden, daß es mit Hilfe von LIF und Molekularstrahlen möglich ist, Einblick in Kinetik und Dynamik einer chemischen Oberflächenreaktion zu gewinnen. Der ebenfalls untersuchte Grenzfall der Reaktion von F-Atomen mit kondensierten Jodschichten stellt im Prinzip eine Ätzreaktion dar, wenn es sich auch hierbei um ein exotisches System handelt, das nur bedingt als Modell für diese Art von Gas-Oberflächenwechselwirkung dienen kann.

Da Trockenätzverfahren zur Oberflächenstrukturierung von Metall- und Halbleiterschichten von zunehmender Bedeutung in industriellen Fertigungsprozessen für elektronische Bauelemente [90, 91] sind, liegen eine Reihe von Arbeiten vor, die sich mit den Prozessen beim spontanen Ätzen mit reaktiven Gasen (zumeist Halogenen) [91], beim Plasmaätzen in Radiofrequenzentladungen [91] sowie beim Laserätzen [92] beschäftigen. Die Wechselwirkung von Halogenmolekülen mit Metalloberflächen ist nicht nur in Hinblick auf Ätzverfahren, sondern auch wegen der Bedeutung von Korrosionsprozessen an Werkstoffen von Interesse. Außerdem stellen solche Oberflächenreaktionen Teilschritte dar, die sowohl in Halogenlampen als auch in Metall-Halogen-Flammen zum Antrieb von Feststoffraketen ablaufen.

Um Einblick in die ersten Schritte solcher Prozesse zu gewinnen, wurden in einer Vielzahl von Arbeiten die üblichen Oberflächenuntersuchungsmethoden eingesetzt. Daraus konnten Ergebnisse über die Kinetik des Adsorptionsvorganges, den Haftkoeffizienten, die Art der Bindung zwischen Halogen und Metall, die geometrische Struktur der Adsorbatschicht und das Aufwachsen dicker Schichten gewonnen werden. Untersuchungen mit der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) erlauben zudem die Identifizierung der Produkte und die Bestimmung der Adsorptionsenergie.

Für einige wenige Systeme (Ta/F_2 , Ni/F_2 , Zr/I_2 , W/Cl_2 , Si/F_2 , Si/XeF_2 , Pd/Cl_2 , Cu/Cl_2) [93-101] wurden Molekularstrahlverfahren zur Untersuchung reaktiver Streuprozesse eingesetzt. Insbesondere bei Verwendung modulierter Strahlen lassen sich Rückschlüsse auf die Bedeutung von Oberflächen- und Volumen-

diffusionsprozessen sowie auf die Desorptionskinetik ziehen. Als Detektor wird ausschließlich das Massenspektrometer benützt, was im Falle der Desorption verschiedener Halogenide $MHal_x$ Probleme mit der Identifizierung der Spezies und der Bestimmung ihres Anteils am gesamten Produktfluß bereitet. So konnte z.B. mit diesen Methoden lange keine definitive Entscheidung darüber getroffen werden, inwieweit beim Ätzen von Si mit atomarem bzw. molekularem Fluor oder mit XeF_2 neben dem eindeutig identifizierten SiF_4 auch niedrigere Siliziumfluoride die Oberfläche verlassen.

Eine Alternative bzw. Ergänzung zum Massenspektrometer stellen hier laserspektroskopische Verfahren dar. Sie ermöglichen die unzweifelhafte Identifizierung eines Moleküls auch in Gegenwart von anderen Teilchen, deren Tochterionen im Massenspektrum unter Umständen auf der gleichen Masse erscheinen. So konnten Lin et al. mit Hilfe von REMPI in einem Zellexperiment SiF_2 als ein Primärprodukt der Reaktion von Fluor mit Si nachweisen [102]. Zusätzlich können diese Lasermethoden auch noch Informationen über die interne Zustandsverteilung der Produktmoleküle und damit über den Energieaustausch zwischen Festkörper und Molekül liefern. Dies wird im weiteren Verlauf der Arbeit deutlich gemacht werden. Bisher gibt es jedoch noch kein Beispiel, bei dem unter Einsatz von Molekularstrahlen die Produkte einer Ätzreaktion auf diese Weise zustandspezifisch untersucht wurden.

Die in Kap. 3.2 erläuterte Untersuchungsmethode sollte auch für ein Metall-Halogen-System anwendbar sein. Gewählt wurde für die nachfolgende Studie die Reaktion von F-Atomen bzw. F_2 -Molekülen mit Kupfer. Auf der einen Seite stellt Kupfer ein relativ edles Metall dar, das einer Untersuchung unter nicht-UHV-Bedingungen zugänglich sein sollte, andererseits handelt es sich bei Fluor um das elektronegativste Halogen, wodurch sich die größte Reaktionswärme (im Fall $F_2 + Cu_s \longrightarrow CuF_g$, $\Delta H = -87 \text{ kJ/mol}$) ergibt. Außerdem ist die Spektroskopie eines der möglichen Reaktionsprodukte, nämlich CuF , hinreichend bekannt.

Es lassen sich nun verschiedene Fragen an dieses Experiment stellen:

- Ist CuF als Produkt der Ätzreaktion nachweisbar, obwohl es im Gegensatz zu $CuCl$ und $CuBr$ in Substanz nicht faßbar, da instabil gegenüber Disproportionierung in metallisches Kupfer und CuF_2 ist?

- Wenn ja, macht es einen Unterschied, ob F-Atome oder F_2 -Moleküle verwendet werden?

Auf diese Fragen, die sich mehr mit der Kinetik dieser Reaktion befassen, Antworten zu geben, wird in Abschnitt 5.3.3 versucht. Im darauffolgenden Abschnitt 5.3.4 wird eine andere, darüber hinausgehende Fragestellung aufgegriffen, deren Kernpunkt hier in einem Satz zusammengefaßt sei:

- Behält das Produkt Erinnerung zurück an seine Bildung oder hat es eine so lange Lebensdauer, daß eine vollständige Equilibrierung mit der Oberfläche eintritt? Oder anders ausgedrückt, ist analog zu den Arbeiten in der Gasphase aus der Messung der internen Produktzustandsverteilung eine Aussage über den Reaktionsmechanismus möglich?

5.2. EXPERIMENTELLES

Für diese Untersuchungen wurde der in Abb. 5.1 gezeigte experimentelle Aufbau verwendet.

Das Prinzip ist das gleiche wie das für das System $F/I_{2,ad}$ eingesetzte: Moleküle, die aus einer Düse austreten und einen Molekularstrahl bilden, reagieren mit den Bausteinen der Festkörperoberfläche und die Produkte werden in der Gasphase mittels Laseranregungsspektroskopie untersucht. Im folgenden werden die für dieses Experiment hinzukommenden Komponenten erläutert.

5.2.1. LASERSYSTEM UND OPTISCHE KOMPONENTEN

Da die Rotationskonstanten des für die Anregungsspektroskopie verwendeten C-X-Überganges im CuF-Molekül zu einer im Vergleich zu IF wesentlich geringeren Aufspaltung der Rotationslinien führen, ist für die Rotationszustandsanalyse des gebildeten CuF die Auflösung des linearen Farbstofflasers mit einer Bandbreite von ca. 20 GHz nicht mehr ausreichend. Daher findet für diese Untersuchungen ein Ringfarbstofflaser (Spectra Physics, 380 A) Verwendung. Er wird mit dem Farbstoff Coumarin 102 betrieben, gepumpt mit den violetten Linien des Kr^+ -Ionenlasers (Spectra Physics, 171-01). Der gesamte Durchstimmbereich liegt zwischen ca. 470 und 515 nm. Durch den Einbau eines 3-Platten-

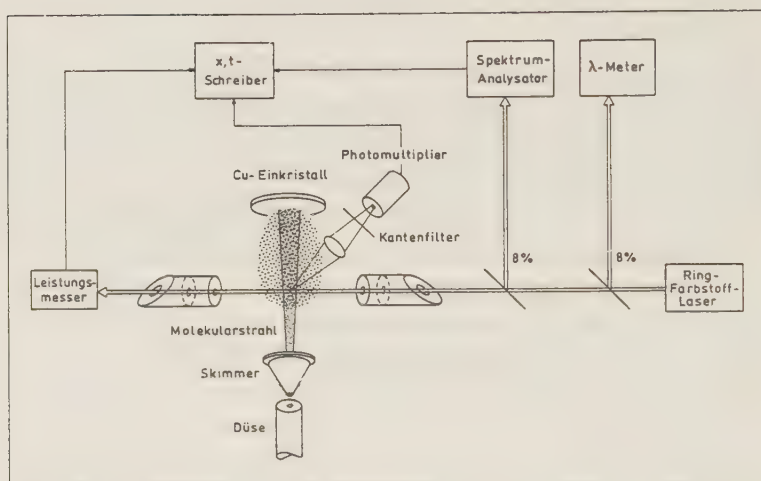


Abb. 5.1: Blockdiagramm des experimentellen Aufbaus

Birefringentfilters, eines dünnen (freier Spektralbereich, $\text{FSR}=900\text{ GHz}$) und eines dicken Etalons ($\text{FSR}=75\text{ GHz}$), sowie der optischen Diode läuft der Laser auf einer einzelnen Mode, die Linienbreite beträgt weniger als 20 MHz . Die gewünschte Wellenlänge wird mit Hilfe des Birefringentfilters und des dünnen Etalons eingestellt, das Durchstimmen der Wellenlänge erfolgt über die elektronische Kontrolleinheit (Spectra Physics, 481 B) mittels des dicken Etalons und der ebenfalls im Resonator befindlichen Galvoplaten. Der Abstimmbereich beträgt in dieser Version nur 30 bis maximal 35 GHz . Um ein Gesamtspektrum über einen größeren Wellenlängenbereich zu erhalten, müssen unter Umständen sehr viele solcher Teilspektren aufgenommen werden, wobei zwei benachbarten Spektren zumindest eine Rotationslinie gemeinsam sein sollte. Aufgrund der sich dadurch ergebenden langen Meßzeiten muß gewährleistet sein, daß alle anderen Systeme, die zum Signal beitragen, sehr stabil sind. Dies gilt insbesondere für den Atom- bzw. Molekularstrahl und die Temperaturregelung für die Kristallheizung. Um die Möglichkeit eines Wegdriftens des Signals ausschließen oder wenn nötig quanti-

fizieren zu können, muß nach mehreren Teilspektren wieder eine Kontrollmessung im Wellenlängenbereich des ersten Spektrums erfolgen.

Zur Bestimmung der Frequenz wird über einen Strahlteiler ein Teil des Laserlichtes in ein Wavemeter (Burleigh, WA-20) eingekoppelt, das nach dem Prinzip eines Michelson Interferometers funktioniert. Zu Beginn jedes Spektrums wird die Frequenz ermittelt und auf dem Schreiber als Startmarke notiert.

Ein weiterer Strahlteiler dient dazu, einen Teilstrahl einem Spektrumanalysator (Spectra Physics, 470) zuzuführen. Hierbei handelt es sich um ein Fabry-Perot-Interferometer, dessen Interferenzringe während des Abstimmens des Lasers über eine Photodiode registriert werden. Dadurch läßt sich kontrollieren, ob der Ringlaser wirklich nur auf einer Mode läuft. Außerdem kann das Signal der Diode direkt auf den Schreiber gegeben werden und so Frequenzmarken liefern, da der Abstand der Marken dem freien Spektralbereich des Interferometers (im vorliegenden Fall 8 GHz) entspricht.

Für die Identifizierung des CuF als Produkt der Ätzreaktion, für die Untersuchung der Bildungskinetik, sowie für die Bestimmung vorläufiger Produktvibrationsverteilungen wurde zusätzlich der lineare Farbstofflaser (Spectra Physics, 375) eingesetzt.

Um das Fluoreszenzsignal bezüglich der Laserleistung normieren zu können, wird diese nach Durchtritt durch die Vakuumkammer gemessen und registriert. Typische Werte für die Leistung vor und nach der Kammer betragen 80 bzw. 60 mW.

Ein Problem bei den Experimenten am Kupfer/Fluor-System stellt die von der Kristallheizung emittierte Strahlung dar, deren kurzwelliger Anteil sich bis weit in den sichtbaren Bereich erstreckt. Um den Photomultiplier gegenüber dieser Störlichtquelle abzuschirmen, wird vor diesen ein dielektrischer Kantenfilter mit der Kante bei 700 nm in den Strahlengang des Detektionssystems gestellt. Dadurch kann der durch die Strahlung verursachte Untergrund um zwei Größenordnungen verringert werden. Dies erwies sich jedoch für die Experimente bei den höchsten Oberflächentemperaturen als nicht ausreichend, weshalb zusätzliche Abschirmungen nötig wurden. Darauf wird im folgenden Punkt näher eingegangen.

5.2.2. PROBENHEIZUNG UND SUBSTRATE

Als Substrate für die Ätzreaktion dienen Cu-Einkristallscheiben von 10 mm Durchmesser und 2,3 mm Dicke (IB Lamprecht). Die Reinheit beträgt 99,999 %, die Toleranz der Oberflächenorientierung $0,5^\circ$. Es wurden sowohl Cu(111)- und Cu(110)-Oberflächen präpariert, als auch für eine Vergleichsmessung eine polykristalline Probe gleicher Reinheit. Die Cu-Scheiben sind auf der Oberseite poliert, wobei vom Hersteller als Poliermittel Diamantpaste mit zuletzt $0,5 - 2 \mu\text{m}$ Korngröße verwendet wurde. An der Unterseite sind mittels Funkenerosion zwei parallele Nuten im Abstand 5 mm angebracht, die zur Aufnahme der Heizung dienen. An der Stirnseite ist ein Loch erodiert, in das ein Ni/CrNi-Thermoelement exakt eingepaßt wird, das keine Korrosionserscheinungen aufgrund des Kontaktes mit Fluor zeigte. Für die Messungen mit dem STM vor und nach dem Ätzen wurde eine analoge Cu-Scheibe angefertigt, jedoch mit 8 mm Durchmesser, sowie zusätzlichen Nuten an der Stirnseite, passend für die dort verwendete Probenhalterung.

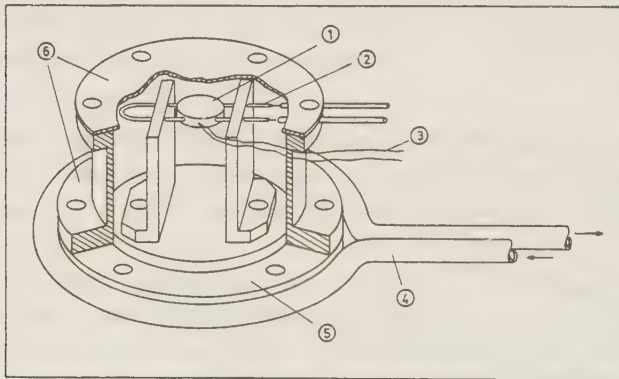


Abb. 5.2: Schnitt durch die Probenhalterung: 1 Cu-Einkristall, 2 Thermokoazialkabel, 3 Ni/CrNi-Thermoelement, 4 Zufuhr für Flüssigstickstoff, 5 Bodenplatte(Cu), 6 Gehäuse(Al)

Die Halterung für die Cu-Einkristalle ist in Abb. 5.2 wiedergegeben. Sie hat

zugleich mehrere Funktionen zu erfüllen: Sie muß die Probe in ihrer Lage fixieren und die Heizung aufnehmen. Ferner muß sie den Kühkopf der Cryopumpe gegen Wärmestrahlung und den Photodetektor gegen das von der Heizung emittierte Licht abschirmen. Zu diesem Zweck sind die beiden Ständer, die die Heizdrähte halten auf einem massiven Kupferboden montiert, der über eine angelötete Kupferleitung mit Flüssigstickstoff gekühlt werden kann. Als Heizung dient ein U-förmig gebogenes Thermokoaxialkabel (Philipps), das in die beiden Nuten des Einkristalls gedrückt wird. Die gesamte Heizvorrichtung ist von einem Gehäuse aus Aluminium umgeben, das auf der Kupferbodenplatte befestigt ist. Während des Heizens des Kristalls bleibt dieses Gehäuse etwa auf Raumtemperatur und schirmt sowohl Wärme- als auch Lichtstrahlung ab. Entscheidend ist dabei der Spalt zwischen dem Kristall und dem umgebenden Deckel, für den sich eine Breite von 0,4 mm als optimal erwies. Dann entsteht beim Heizen weder ein Kontakt, der zu Wärmeabgabe führt, noch verläßt zuviel Licht das Gehäuse. Mit dieser Konstruktion gelingt es, das durch die Heizung erzeugte Streulicht um weitere zwei Größenordnungen herabzudrücken. Nur dadurch sind Messungen bei Temperaturen bis 1000 K möglich.

5.2.3. ATOM- BZW. MOLEKULARSTRAHLQUELLEN

Einige der Experimente am Kupfer/Fluor-System wurden in der einstufigen Apparatur mit der effusiven Strahlquelle durchgeführt. Die Mehrzahl der im folgenden Kapitel beschriebenen Daten wurden jedoch mit der differentiell gepumpten zweiten Stufe mit integrierter Überschallquelle erhalten (siehe Kap. 2.2), wobei allerdings das Ni-Düsenplättchen durch eines aus Saphir ersetzt wurde. Die ausschließliche Verwendung von Al_2O_3 als Wandmaterial im Bereich der Mikrowellenentladung garantiert einen sehr reinen F-Atomstrahl.

5.3. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

5.3.1. ÄNDERUNGEN DER OBERFLÄCHENMORPHOLOGIE

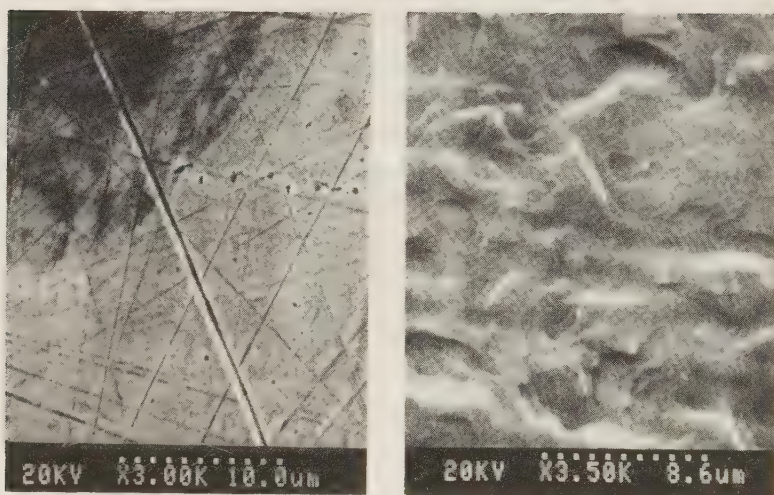


Abb. 5.3: REM-Aufnahmen einer Cu(111)-Oberfläche vor (links) und nach (rechts) dem Ätzen

Wurden die polierten Cu-Flächen bei Oberflächentemperaturen über 700 K für zwei Stunden einem effektiven Fluorfluß von ca. $20 \cdot 10^{14}$ Teilchen $s^{-1} cm^{-2}$ ausgesetzt, so weisen sie eine mit dem bloßen Auge sichtbare Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit auf. In einem konzentrischen Bereich von ca. 4 mm Durchmesser ist die Oberfläche leicht mattiert. Abb. 5.3 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Hitachi, S-570) einer Cu(111)-Fläche vor und nach dem Ätzen.

Auf der ungeätzten Fläche sind bei 3000-facher Vergrößerung im wesentlichen nur die Schleiffriefen des Poliermittels zu erkennen. Nach dem Ätzen ist die Oberfläche deutlich aufgeraut und strukturiert, es finden sich Terrassen und Stufen. Auf der (110)-Fläche ist ebenfalls eine Strukturierung erkennbar, die jedoch

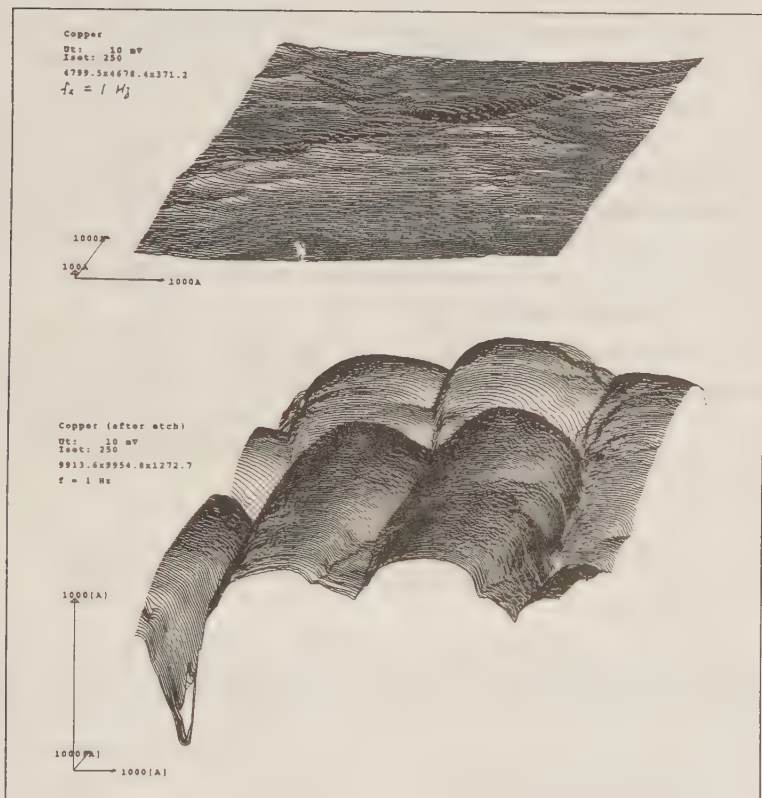


Abb. 5.4: STM-Aufnahmen einer Cu(111)-Oberfläche vor (oben) und nach (unten) dem Ätzen

nicht so deutlich hervortritt. Auf der polykristallinen Oberfläche zeigen sich die Korngrenzen nach dem Ätzen sehr deutlich und in weiten Bereichen besitzt die Fläche starke Ähnlichkeiten mit der Cu(111)-Fläche, wobei allerdings die Zahl der Stufen deutlich höher ist. Anscheinend weist die polykristalline Fläche nach der thermischen und chemischen Behandlung einen großen Anteil von Bereichen mit

(111)-Orientierung auf, die der geschlossensten Oberflächenstruktur entspricht.

Rastertunnelmikroskop (STM)-Aufnahmen (Kristallographisches Institut der Uni München, AG Behm) erlauben einen Einblick in die Oberflächenbeschaffenheit in einer wesentlich kleineren Dimension. Die in Abb. 5.4 gezeigten Aufnahmen eines Cu(111)-Kristalls geben die Struktur von Bereichen wieder, die in ihrer Ausdehnung einem kleinen Ausschnitt der in der REM-Aufnahme sichtbaren Terrassen entsprechen. Nach dem Ätzen ist die ursprünglich nur leicht gewellte Oberfläche deutlich strukturiert. Diese Strukturierung tritt bereits nach 5-minütigem Ätzen bei einem effektiven F_2 -Fluß von $50 \cdot 10^{14}$ Teilchen $s^{-1} cm^{-2}$ bei einer Oberflächentemperatur von 918 K auf.

Die Ergebnisse zeigen also eindeutig, daß bei erhöhten Oberflächentemperaturen durch die Teilchen des Molekularstrahls tatsächlich ein Ätzprozeß hervorgerufen wird. Wie im folgenden beschrieben, erlaubt die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz im vorliegenden Fall die Produkte zu identifizieren und näheren Einblick in den Prozeß zu gewinnen.

5.3.2. SPEKTROSKOPISCHE IDENTIFIZIERUNG VON CuF ALS PRODUKT DER ÄTZREAKTION

Unter Bedingungen, bei denen sich in den REM- und STM-Aufnahmen morphologische Veränderungen der Cu-Einkristalloberflächen zeigten, läßt sich mit Hilfe der LIF tatsächlich Kupfermonofluorid als Produkt der Ätzreaktion nachweisen. Abb. 5.5 zeigt ein mit dem linearen Farbstofflaser erhaltenes Spektrum im Bereich zwischen 487 und 496 nm.

Die Spektroskopie des CuF ist hinreichend bekannt [15], so daß die beobachteten Banden zwei verschiedenen rovibronischen Übergängen im CuF -Molekül zugeordnet werden können [103-107], dem ($B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$, $\Delta v = 1$)- und dem ($C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$, $\Delta v = 0$)-Bandensystem. Das in der Abbildung nicht gezeigte ($B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$, $\Delta v = 0$)-Bandensystem liegt bei 506,7 nm.

Wie in Abb. 5.6 gezeigt, existieren weitere, energetisch niedriger liegende, bindende Singulettzustände, die prinzipiell für LIF zur Verfügung stünden [105]. Sie werden jedoch für die weiteren Untersuchungen nicht in Betracht gezogen, da die zugehörigen Molekülkonstanten weniger gut bekannt sind. Außerdem wird die

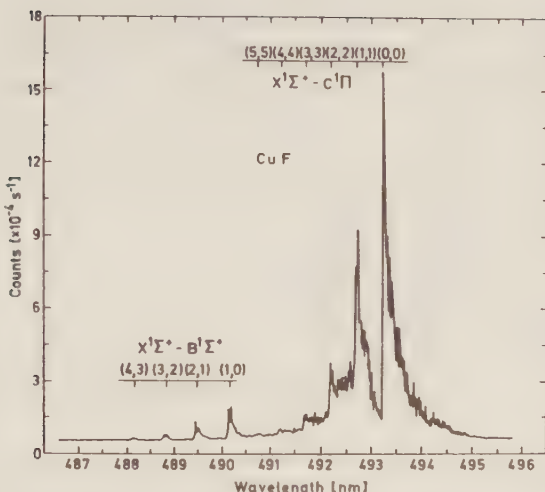


Abb. 5.5: Rotationsunaufgelöstes Spektrum des ($B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$, $\Delta v = 1$)- und des ($C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$, $\Delta v = 0$)- Überganges von CuF

Abtrennung des Streulichtes der Kristallheizung mittels eines Kantenfilters schwieriger bzw. unmöglich, wenn die Frequenz des Überganges weiter rotverschoben ist.

Ein anderer bekannter Übergang ($D^3\Delta_1 \rightarrow X^1\Sigma$) liegt im violetten Spektralbereich bei 438,4 nm. Experimente mit dem Farbstofflaser im Stilben 3 konnten dessen Existenz bestätigen, jedoch erwies sich seine Fluoreszenzausbeute als niedriger als aufgrund der publizierten Werte für die Lebensdauer dieses Zustandes ($6,5 \mu\text{s}$) erwartet [103]. Für die meisten Experimente wurde daher der C-X-Übergang verwendet. Er liefert gegenüber dem B-X-Übergang ein 4-fach höheres Signal, was in Übereinstimmung mit dem reziproken Verhältnis der Lebensdauern von $1,2 - 1,5 \mu\text{s}$ zu $0,4 - 0,6 \mu\text{s}$ steht [103].

Die in Abb. 5.5 mit $(v', v'') = (0,0)$ bezeichnete Bande des C-X-Überganges besteht aus dem Q- und P-Zweig, die sich am Bandenkopf stark überlappen. Der R-Zweig verschwindet bei der verwendeten Bandbreite des anregenden Lasers unter dem P- und Q-Zweig der (1,1)-Bande. Diese Verhältnisse am Bandenkopf zeigen

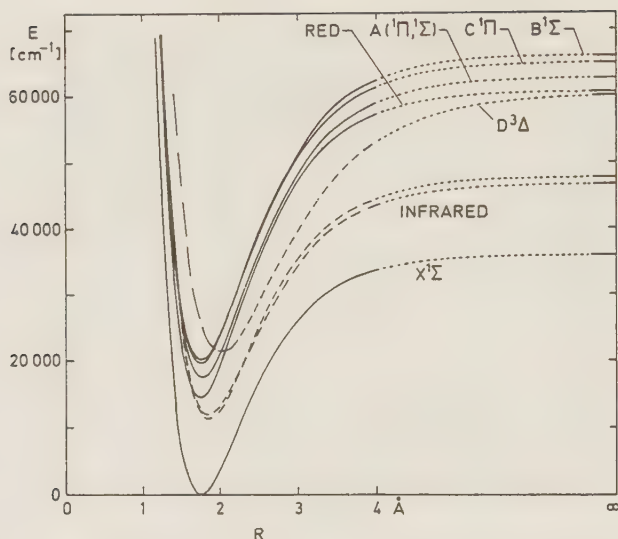


Abb. 5.6: Potentialkurven der bekannten elektronischen Zustände des CuF-Moleküls nach Steele und Broida [105]

sich sehr deutlich bei Verwendung des schmalbandigen Ringlasers (Abb. 5.7).

In dem gezeigten Ausschnitt des Spektrums ist nur eine R-Linie zu sehen; der Q-Bandenkopf ist nicht vollständig aufgelöst. Dies ist jedoch nicht Folge der Bandbreite des Lasers, sondern vielmehr auf die Verbreiterung der Linien durch den Dopplereffekt aufgrund der Bewegung der Moleküle parallel zur Laserachse zurückzuführen. Die Q (0)-Linie fehlt, da für einen $^1\Pi$ -Zustand die Rotationsquantenzahl J als niedrigsten Wert 1 annehmen kann [16]. Die Intensität der Q-Linien nimmt am Bandenkopf mit steigender Rotationsquantenzahl zu, wie es bei einer Boltzmann-Verteilung aufgrund der mit $2J+1$ zunehmenden Entartung der Rotationsniveaus zu erwarten ist.

Für die Q-Linien zeigt sich eine Aufspaltung in zwei Linien mit einem Intensitätsverhältnis von 2,55 : 1. Es handelt sich um gleiche Übergänge der Moleküle ^{63}CuF und ^{65}CuF , die aufgrund der etwas unterschiedlichen Masse der Teilchen bei unterschiedlicher Wellenlänge absorbieren. Das bekannte Verhältnis

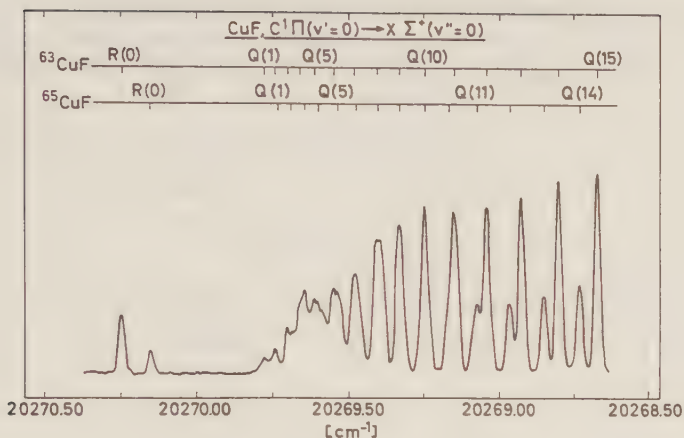


Abb. 5.7: Hochaufgelöstes Spektrum von CuF am Bandenkopf des $(v', v'') = (0, 0)$ -Überganges

der beiden natürlichen Isotope des Kupfers beträgt $2,24 : 1$ [54], was gut mit dem aus den Spektren ermittelten Verhältnis übereinstimmt. Deutlich sichtbar ist die Isotopenaufspaltung auch bei höheren J-Linien (Abb. 5.8). Die Aufspaltung $(\Delta\nu = \nu(^{63}\text{CuF}) - \nu(^{65}\text{CuF}))$ ist bereits in der Literatur beschrieben und setzt sich aus drei Anteilen zusammen [104]:

- einem elektronischen Anteil, wahrscheinlich dadurch verursacht, daß das Minimum des Grundzustandes von ^{65}CuF über dem von ^{63}CuF liegt, $\Delta\nu_e = 0,04 \text{ cm}^{-1}$ [104]
- einem vibratorischen Anteil, in den das Verhältnis der reduzierten Massen $\rho = \frac{\mu(^{63}\text{CuF})}{\mu(^{65}\text{CuF})}$ und die Schwingungskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ eingehen [16]:

$$\Delta\nu_v = (1 - \sqrt{\rho}) \left\{ \frac{1}{2} (\omega'_e - \omega''_e) \right\} - (1 - \rho) \left\{ \frac{1}{4} (\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e) \right\} \quad (5.1)$$

- einem rotatorischen Anteil, der gleichfalls vom Verhältnis der reduzierten Masse sowie von den Rotationskonstanten B_e , α_e und D_e abhängt, mit einer

Frequenzverschiebung für den rovibronischen Übergang [16]:

$$\Delta\nu_r = (1 - \rho)\{(B'_e - B''_e)J(J+1)\} - (1 - \sqrt{\rho^3})\{\frac{1}{2}(\alpha'_e - \alpha''_e)J(J+1)\} - (1 - \rho^2)\{(D'_e - D''_e)J^2(J+1)^2\} \quad (5.2)$$

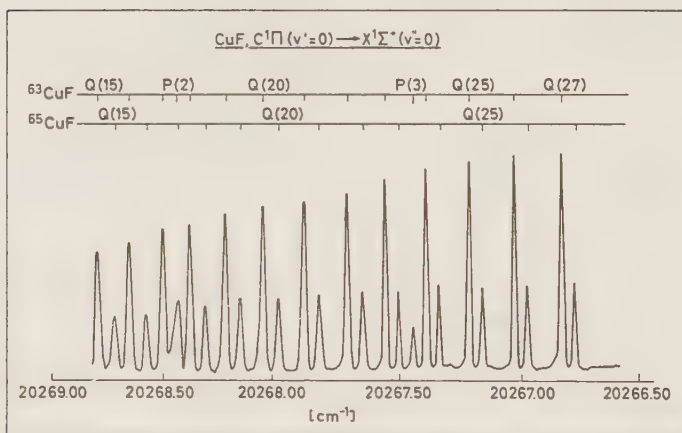


Abb. 5.8: Hochaufgelöstes Spektrum des CuF mit den ersten P-Linien des $(v',v'') = (0,0)$ -Überganges

Der letztere Anteil ist J-abhängig und es läßt sich zeigen, daß Q-Linien in der gezeigten Bande für ^{63}CuF bis $J=55$ bei kürzerer und ab $J=56$ bei längerer Wellenlänge absorbieren als die betreffenden Linien im Spektrum von ^{65}CuF . Das Spektrum in Abb. 5.8 zeigt die ersten P-Linien des $(0,0)$ -Überganges, $1,52\text{ cm}^{-1}$ vom Q-Bandenkopf entfernt; aus dem gleichen Grund wie für die Q(0)-Linie existiert keine P(1)-Linie. Das Spektrum macht deutlich, daß P-Linien mit zunehmendem J schneller auseinanderstreben als Q-Linien: im abgebildeten Wellenlängenbereich liegen 2 P-Linien im Vergleich zu 13 Q-Linien. Um die Meßzeit für die Bestimmung einer Rotationspopulation gering zu halten, sollten möglichst wenige aneinanderhängende Spektren, jeweils mit einem Abstimmbereich von

30 GHz, aufgenommen werden müssen. Hier ist der Q-Zweig eindeutig zu bevorzugen, da nur 10 Spektren benötigt werden, um eine Analyse bis $J=50$ durchführen zu können.

5.3.3. KINETISCHE INFORMATIONEN ÜBER DIE BILDUNG VON CuF IN DER REAKTION VON FLUOR MIT Cu -OBERFLÄCHEN

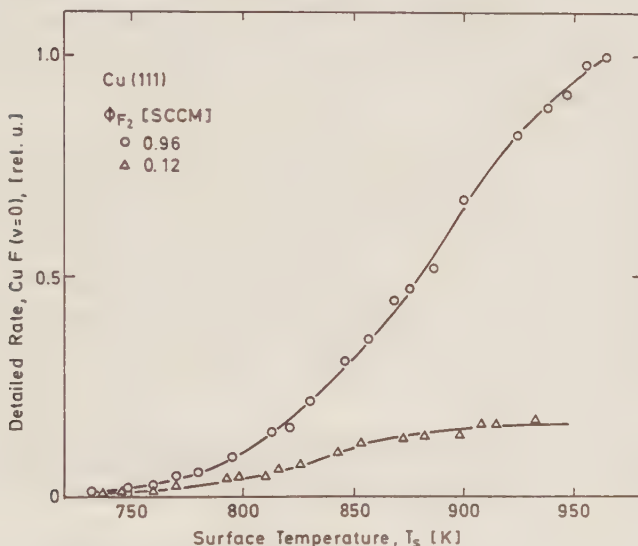


Abb. 5.9: Abhängigkeit der Bildungsrate von CuF von der Oberflächentemperatur

CuF läßt sich erst bei Probentemperaturen über 700 K in der Gasphase nachweisen. Dies ist in Abb. 5.9 dargestellt. Als Maß für die Bildungsrate von CuF wurde die Intensität des Bandenkopfes der (0,0)-Bande des C-X-Überganges gewählt. Streng genommen bezieht sich daher diese Bildungsrate nur auf CuF -Produkte im Schwingungsgrundzustand und nicht auf die gesamte Bildungsrate; es handelt sich also um eine detaillierte Rate. Da sich der Bandenkopf im wesent-

lichen aus Q-Linien mit kleinem J zusammensetzt und somit nicht die Summe über die Besetzungen aller Rotationszustände des Schwingungsgrundzustandes darstellt, könnten von der Oberflächentemperatur abhängige Rotationstemperaturen der Produkte Korrekturen erfordern. Darauf wurde jedoch verzichtet, insbesondere da die in Kap. 5.3.4 besprochenen dynamischen Daten eine weitgehende Unabhängigkeit der Rotationstemperatur von der Oberflächentemperatur nahelegen. Eine Fluß-Dichte-Korrektur aufgrund einer Temperaturabhängigkeit der Translationsenergie der Produkte wurde ebenfalls nicht durchgeführt, da keinerlei Daten darüber vorliegen. Diese Näherungen sollten jedoch ohne Einfluß auf die folgende Diskussion sein.

Abb. 5.9 legt nahe, daß für Temperaturen über 950 K ein Maximum der Bildungsrate bei einem niedrigen F_2 -Angebot (Δ) entsprechend einem Fluß auf die Oberfläche von $15 \cdot 10^{14}$ Molekülen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ erreicht wird. Eine analoge Temperaturabhängigkeit der Bildung des Produktes wurde auch für andere Ätzreaktionen [108] beobachtet. Maxima ergeben sich durch eine Abnahme der Oberflächenkonzentration der Reaktanden aufgrund einer negativen Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten. Erhöht man das Angebot an Fluor an der Oberfläche ($\circ$), so wird bei 850 K noch kein Maximum erreicht.

Das Auftreten einer die Halogen-Metall-Reaktion begleitenden Chemilumineszenz, wie sie bei einigen vergleichbaren Systemen beobachtet wurde [91], konnte im Kupfer/Fluor-System nicht festgestellt werden.

In den meisten Arbeiten über die Wechselwirkung von Halogenen mit Metallen wurde die Adsorption bei relativ niedrigen Oberflächentemperaturen von etwa 300 K durchgeführt. Informationen über die gebildeten Produkte wurden u. a. durch TDS-Untersuchungen erhalten, wobei die Probe hochgeheizt wird und Art und Menge der desorbierenden Teilchen in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur bestimmt werden. Als Detektor diente dabei ausschließlich das Massenspektrometer, prinzipiell sollte dafür jedoch auch die Methode der LIF geeignet sein.

Zum Vergleich mit den oben beschriebenen Studien wurden Experimente durchgeführt, bei denen bei 350 K das Fluorangebot variiert wird, beim anschließenden Hochheizen der Cu(111)-Probe die CuF-Produkte durch den auf den

C-X (0,0)-Übergang abgestimmten Laser angeregt werden und die gemessene Fluoreszenz als Maß für die Desorptionsrate genommen wird.

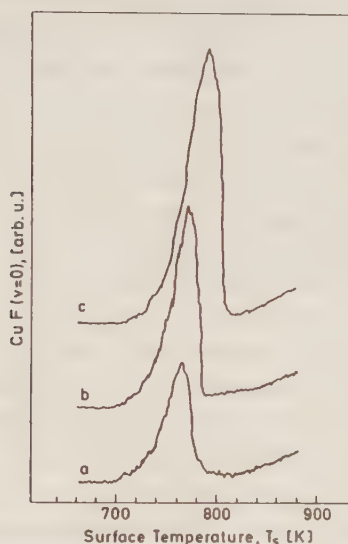


Abb. 5.10: CuF-Desorption nach Adsorption verschiedener Dosen F_2 (a:b:c=1:2:4) auf eine Cu(111)-Fläche bei 350 K

Die Qualität der Aussagen ist beschränkt durch drei Faktoren: Zum einen erlaubt der Versuchsaufbau keine exakte Kontrolle der Dosisangaben, zum anderen ist die Aufheizgeschwindigkeit nicht vollständig linear. Zudem dürften sich bei so niedrigen Oberflächentemperaturen Restgasbedeckungen störend bemerkbar machen. Trotzdem lassen sich die in Abb. 5.10 dargestellten Ergebnisse eindeutig bewerten. Form und Dosisabhängigkeit der Desorptionsspuren oberhalb von 700 K weisen eindeutig auf eine Desorption 0. Ordnung hin: Sie sind unsymmetrisch, wobei der Anstieg flacher als das Abfallen und zudem unabhängig von der Dosis ist. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Dosis zu höheren Temperaturen. Solch ein Verhalten ist typisch für die Desorption dicker Schichten [109] und

kommt dadurch zustande, daß nach Desorption der ersten Schicht die darunterliegende Schicht wiederum gleiche Struktur und Zusammensetzung aufweist. Das steile Abfallen bei hohen Temperaturen erfolgt, wenn alle Schichten entfernt sind; die Lage des Maximums ist daher abhängig von der Schichtdicke. Beschreiben läßt sich die Desorptionsrate $\frac{dN}{dt}$ durch den allgemeinen Ausdruck [110]:

$$\frac{dN}{dt} = k \cdot N^n \cdot \exp\left\{\frac{-E_a}{RT}\right\} \quad (5.3)$$

N = Zahl der adsorbierten Teilchen pro cm^2

n = Ordnung des Desorptionsprozesses

E_a = Aktivierungsenergie der Desorption

k = Konstante

t = Zeit in sec

Für einen Prozeß 0. Ordnung vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$\frac{dN}{dt} = k \cdot \exp\left\{\frac{-E_a}{RT}\right\} \quad (5.4)$$

Ein logarithmischer Auftrag der aus der Anstiegsphase erhaltenen Daten gegen T^{-1} sollte daher eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß erhältlich ist. Führt man diese Analyse für das Kupfer/Fluor-System durch, so findet man tatsächlich eine Gerade im Temperaturbereich 705 - 730 K, woraus sich eine Aktivierungsenergie von ca. 500 kJ/mol entnehmen läßt.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der Literatur zu Kupfer/Halogen-Systemen erfolgt anhand von Studien zum Adsorptionsverhalten, die im wesentlichen für Chlor vorliegen. Hier wurde gezeigt, daß die Adsorption in der ersten Schicht dissoziativ [111] mit einem hohen Haftkoeffizienten von nahezu 1 erfolgt [112], was darauf hinweist, daß die Adsorption über einen Precursorzustand abläuft. Ist die erste Schicht vollständig belegt, so sinkt dieser Wert, erreicht jedoch nicht 0. Es erfolgt dann Schichtwachstum, wobei diese Schichten aus nichtstöchiometrischem CuCl_x bestehen, mit $x < 1$. Erst bei höheren Chlordrücken konnte die Bildung von CuCl_2 nachgewiesen werden [113]. Über die Art des Desorptionsproduktes liegen widersprüchliche Angaben vor. Es wurden sowohl Cl-Atome [112] als auch Cu_3Cl_3 in einem Prozeß 0. Ordnung [101] gefunden. Cu_3Cl_3 erscheint jedoch wahrscheinlicher, da es auch das Desorptionsprodukt von reinem CuCl darstellt

[114]. In keinem Fall konnte das Monomer CuCl nachgewiesen werden. Eigene Experimente analog zu den in Abb. 5.10 für CuF dargestellten, erbrachten ebenfalls keinen Hinweis auf CuCl als Desorptionsprodukt unter diesen Bedingungen.

Für Fluor auf Kupfer liegen wenige Daten vor. Es ist nur bekannt, daß unter statischen Bedingungen bei relativ hohen Drücken ($1 - 10^{-2}$ mbar) CuF₂-Filme aufwachsen [115]. Ergebnisse von Desorptionsexperimenten liegen nicht vor. Jedoch konnte beim Erhitzen von CuF₂ in Gegenwart metallischen Kupfers CuF zusammen mit seinen Polymeren (CuF)_n, insbesondere Cu₃F₃, in der Gasphase nachgewiesen werden; festes CuF wurde nicht gefunden [116]. Es scheint in kondensierter Phase thermodynamisch instabil zu sein, wahrscheinlich gegenüber Disproportionierung in metallisches Kupfer und CuF₂. Für die Bildung von CuF wurde die Reaktion $\text{Cu}_s + \text{CuF}_{2,s} \longrightarrow 2 \text{CuF}_g$ verantwortlich gemacht, jedoch keine Aktivierungsenergie für diesen Prozeß bestimmt. Allerdings scheint er erst bei hohen Temperaturen von etwa 800 K abzulaufen [116]. Man kann daher davon ausgehen, daß der in Abb. 5.10 gezeigten Desorption von CuF von dicken Kupferfluoridschichten dieser Mechanismus zugrunde liegt, CuF also gemäß der obigen Reaktionsgleichung desorbiert. Die Aktivierungsenergie von 500 kJ/mol wäre demnach diesem Prozeß zuzuordnen. Anzumerken ist hier, daß in spektroskopischen Arbeiten die reduktive Zersetzung von CuF₂ als Quelle für CuF Verwendung fand, wobei Ofentemperaturen über 900 K nötig waren, um dieses Molekül in ausreichender Konzentration zu erzeugen [105].

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse über die Kinetik und Dynamik der Reaktion von Fluor mit Kupfer wurden ohne Ausnahme unter stationären Bedingungen gewonnen, d. h. der Oberfläche wurde bei erhöhten Temperaturen ein kontinuierlicher Fluorstrahl angeboten und das Auftreten des Produktes in der Gasphase gleichzeitig beobachtet. Analoge experimentelle Bedingungen wurden für die Untersuchung mehrerer Metall-Halogen-Systeme verwendet, wobei jedoch ausschließlich das Massenspektrometer als Detektor Verwendung fand [108]. Eine Modulation des Halogen-Molekularstrahles erlaubte zudem das Zeitverhalten für das Auftreten des Reaktionsproduktes zu messen und dadurch die Bedeutung von Diffusionsprozessen an der Oberfläche und in den obersten Metallschichten zu bestimmen. Als Desorptionsprodukte wurden Metallhalogenide und Halogenatome nachgewiesen. Aus den Ergebnissen läßt sich ein allgemeiner

Trend ableiten: Bei hoher Oberflächentemperatur und geringem Halogenangebot werden bevorzugt die niedrigen Metallhalogenide als Produkt gebildet. Für die Entstehung von höheren Halogeniden, bzw. Clustern sind anscheinend hohe Oberflächenkonzentrationen der beteiligten Halogene nötig [108].

Dieser Trend bestätigte sich auch im Cu/Cl₂-System. Winters konnte hier zeigen, daß die Reaktion von Chlor mit einer Cu(100)-Oberfläche bei Temperaturen zwischen 550 K und 850 K ausschließlich zu Cu₃Cl₃ führt [101]. Erst bei Temperaturen von über 925 K wird CuCl zum dominanten Produkt. Dies konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden: Bei 962 K ließ sich CuCl mittels LIF über die $C^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^-$ - und $B^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^-$ -Übergänge eindeutig als Reaktionsprodukt nachweisen. Interpretiert wurden diese Ergebnisse von Winters ebenfalls als eine Folge der Cl-Oberflächenkonzentration: Bei hohen Konzentrationen, bei denen eine CuCl₂-Schicht vorliegt, desorbiert Cu₃Cl₃ analog zur Verdampfung von festem CuCl. Sobald jedoch keine solche Schicht mehr existiert, sondern vielmehr die Cl-Konzentration weniger als einer Monolage entspricht, desorbiert CuCl. Die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Bildung des Monomeren ist in diesem Temperaturbereich sehr hoch und liegt in der Nähe von 1 [101].

Analoges sollte auch für das Kupfer/Fluor-System zutreffen. Dies zeigt sich im Prinzip bereits in Abb. 5.9: Hohe Temperaturen begünstigen das Auftreten des zweiatomaren Moleküls. Für die in den folgenden Teilen dieser Arbeit interessierenden Aspekte dieser Reaktion sind Bedingungen gefordert, bei denen das CuF möglichst ungestört von anderen Produkten die reine Metalloberfläche, also nicht etwa eine Halogenidschicht verläßt. Es müssen daher experimentelle Bedingungen gefunden werden, bei denen dies tatsächlich der Fall ist. Zu diesem Zweck wurde die Bildungsrate von CuF in Abhängigkeit vom Fluorfluß aus der effusiven Düse gemessen. Sättigungseffekte würden auf eine deutlich von 0 abweichende Oberflächenbedeckung schließen lassen.

Wie aus der Abb. 5.11 ersichtlich, ist bei der höchsten Oberflächentemperatur über einen weiten Bereich die geforderte Linearität gegeben. Bei niedrigeren Temperaturen findet sich ein Sättigungsverhalten. Eingehende Messungen bei 828 K ergaben, daß die Flußabhängigkeit nur bis zu 0,25 SCCM (entsprechend einem Fluß von $50 \cdot 10^{14}$ Teilchen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) einer linearen Beziehung gehorcht.

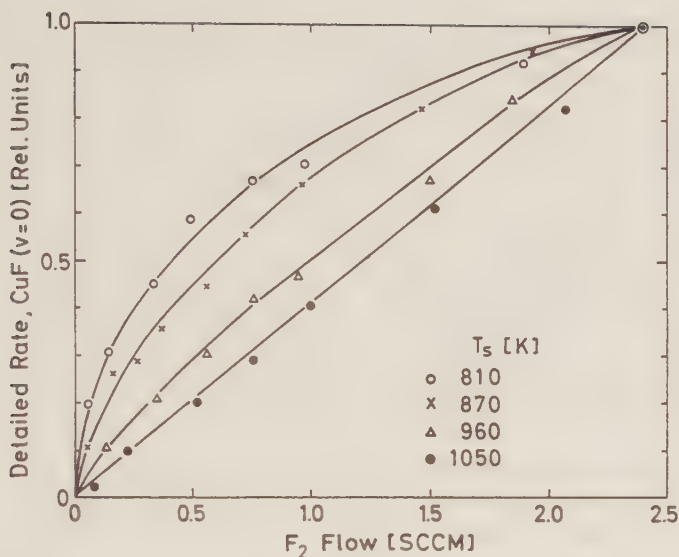


Abb. 5.11: Abhängigkeit der Bildung von CuF vom Fluß der auf die Oberfläche auftreffenden F_2 -Moleküle

Für alle folgenden Experimente wurde die Überschallquelle verwendet, die einen sehr sauberen, definierten Atom- bzw. Molekularstrahl liefert. Hier ist eine Flußabhängigkeit nicht ohne weiteres meßbar, da die Strahlcharakteristik abhängig ist von den Entspannungsbedingungen in der Düse. Bei einem Wert von 0,1 SCCM, (entsprechend einem Fluß von $10 \cdot 10^{14}$ Teilchen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), wie er für die meisten im folgenden beschriebenen Experimente verwendet wurde, sind die Bedingungen jedoch dergestalt, daß nur eine niedrige Oberflächenbedeckung vorliegt und somit die Bildung der CuF-Moleküle ohne Störungen durch Nachbarpartikel beobachtet werden kann.

Aus den Daten über die Temperaturabhängigkeit der Bildung von CuF kann man nun versuchen, Aktivierungsenergien für den Bildungsprozeß von CuF zu bestimmen. Ein entsprechender Arrheniusauftrag ist in Abb. 5.12 gezeigt. Über einen weiten Temperaturbereich findet sich eine Linearität. Nur bei hohen Tempe-

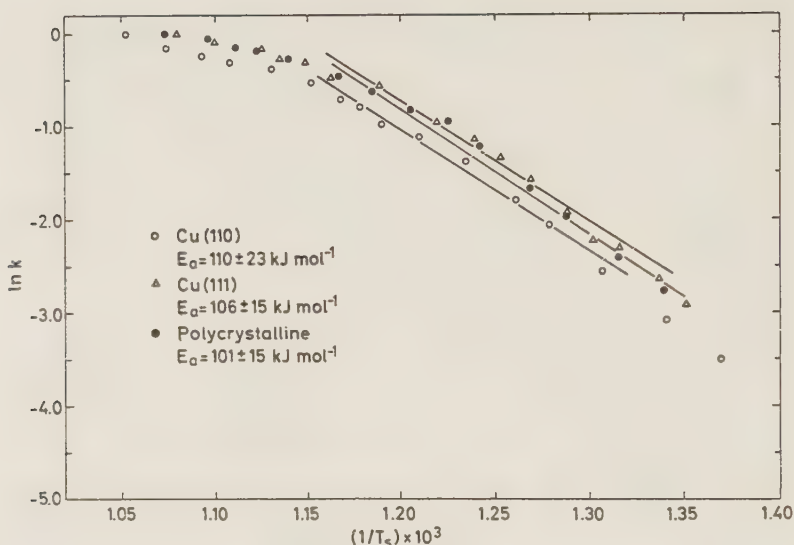


Abb. 5.12: Arrhenius-Auftrag für die Bildung von CuF an verschiedenen Kupferoberflächen

raturen zeigt sich ein Abknicken. Dieser Knick führt bereits zu dem prinzipiellen Einwand, der sich gegen diese Art der Bestimmung einer Aktivierungsenergie erheben lassen kann: der gemessene Wert entspricht nur dann dem wahren Wert, wenn die Konzentration der Reaktanden über den gesamten Temperaturbereich konstant ist. Dies ist für die Konzentration des Fluors an der Oberfläche wahrscheinlich nicht der Fall. Zwar wird der Fluß auf die Oberfläche konstant gehalten, jedoch ist der Haftkoeffizient eine Funktion der Temperatur und wird mit dieser fallen. Dies führt dann bei hohen Oberflächentemperaturen zu einem Maximum in der Bildungsrate des Produktes. Dieses "Verhungern" der Reaktion bewirkt den Knick im Arrheniusauftrag. Die aus dem linearen Teil zu 110 kJ/mol bestimmte Aktivierungsenergie stellt daher wahrscheinlich nur eine untere Grenze dar. Es handelt sich um eine "scheinbare" Aktivierungsenergie. Für die folgenden Diskussionen ist jedoch nicht der absolute Wert von Interesse, sondern vielmehr dessen

Abhängigkeit von den Reaktanden.

Abb. 5.12 faßt die Ergebnisse in bezug auf eine Variation des Substrats zusammen. Für Cu(111)- und Cu(110)- Einkristalloberflächen, ebenso wie für die polykristalline Fläche finden sich innerhalb der Fehlergrenze gleiche Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie. Dies deutet darauf hin, daß der beobachtete Prozeß nur eine geringe Strukturspezifität aufweist. Geht man davon aus, daß die Aktivierungsenergie den Desorptionsschritt des Produktes CuF widerspiegelt, so würde dies bedeuten, daß die Adsorptionsenergie von CuF auf Cu unabhängig ist von der Oberflächenorientierung. Vergleichende Untersuchungen über die Strukturabhängigkeit der Adsorptionsenergie der Produkte von Metall-Halogen-Reaktionen liegen nur in sehr beschränktem Maße vor. TDS-Untersuchungen an den Systemen Pt(111)/F₂, Pt(100)/F₂ bzw. Cr(100)/Br₂, Cr(110)/Br₂ [117-120] legen aufgrund der Ähnlichkeit der Desorptionstemperaturen der Metallhalogenidprodukte gleichfalls eine geringe Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung nahe. Da auch hier die Desorption erst bei höheren Temperaturen erfolgt, scheint diese Beobachtung Ausdruck der allgemeinen Regel einer mit steigender Temperatur abnehmenden Spezifität einer Reaktion zu sein. Eine andere Erklärung könnte darin liegen, daß die verschiedenen Oberflächen im Zuge der Ätzreaktion immer ähnlicher werden, da sich eine hohe Zahl von Stufen bildet und der Ort des untersuchten Prozesses nicht die orientierte, glatte Oberfläche ist.

Die polykristalline Oberfläche weist bezüglich der Aktivierungsenergie keinen Unterschied zu den Einkristallen auf. Die in Kap. 5.3.1 besprochenen REM-Aufnahmen zeigen, daß sich diese aus einkristallinen Bereichen, wahrscheinlich größtenteils in (111)-Orientierung, zusammensetzt. Allerdings könnte man unter Umständen einen Effekt der hier üblicherweise im Vergleich zu Einkristallen höheren Defektdichte erwarten. Solch ein Effekt wurde z. B. für die Desorption von OH-Radikalen von Pt-Oberflächen gefunden [122]. Hier wurde im Falle der polykristallinen Fläche eine höhere scheinbare Aktivierungsenergie gemessen und auf die höhere Adsorptionsenergie von OH an den Fehlstellen zurückgeführt. Dies scheint jedoch für die Desorption von CuF von Cu nicht der Fall zu sein oder aber die Defektdichte liegt im untersuchten Temperaturbereich für die drei Oberflächen in der gleichen Größenordnung. Dies könnte unter Umständen damit zusammenhängen, daß für Kupfer bei vergleichbaren Temperaturen Aufrau-

bzw. Schmelzvorgänge der Oberfläche (nicht des Volumenmaterials) beobachtet wurden, die hohen Defektdichten entsprechen [123, 124].

Eine der prinzipiellen Fragestellungen in dieser Studie war, inwieweit es einen Unterschied macht, ob der Oberfläche Fluor in molekularer oder aber in atomarer Form angeboten wird. Der Einsatz der in Kap. 2.2 beschriebenen, sehr reinen F-Atomquelle erlaubt eine Beantwortung dieser Frage.

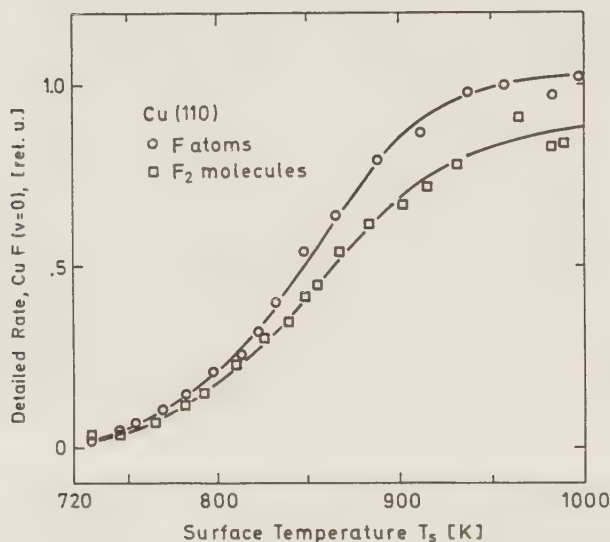


Abb. 5.19: Bildung von CuF in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur mit F-Atomen bzw. F₂-Molekülen als Reaktanden

Abb. 5.13 zeigt das Ergebnis: Bei gleichem Reaktandenfluß auf die Oberfläche weisen F-Atome insbesondere bei höheren Oberflächentemperaturen eine etwas höhere Bildungsrate für CuF auf. Erhöht man die Translationsenergie der Reaktanden durch Seeden mit He, so wird dieser Unterschied geringer und gleichzeitig steigt in beiden Fällen die Bildungsrate an. Es fällt allerdings auf, daß unter allen Reaktionsbedingungen das Einsetzen der Reaktion bei der gleichen

Oberflächentemperatur erfolgt, also nicht etwa die exotherme Reaktion mit F-Atomen bereits bei niedrigerer Temperatur abläuft.

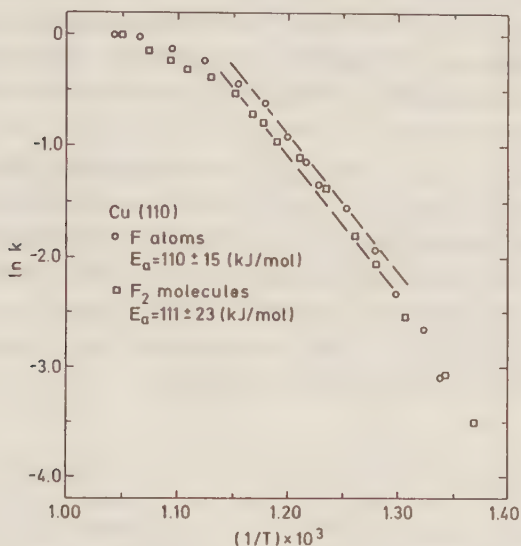


Abb. 5.14: Arrhenius-Auftrag für die Bildung von CuF mit F-Atomen bzw. F_2 -Molekülen als Reaktanden

Auch in anderen Arbeiten über Ätzreaktionen wurden Vergleiche der Reaktionen mit Atomen und Molekülen angestellt. Im Falle der Reaktion von Silizium mit Fluor [97] sowie von Molybdän und Wolfram mit Fluor [125] wurde eine Erhöhung der Ätzrate bei Verwendung von Atomen beobachtet. Das umgekehrte ist für das Aluminium/Chlor-System der Fall [126]. In allen Beispielen wurde ein unterschiedlicher Haftkoeffizient für die dissoziative Adsorption des Moleküls im Vergleich zu dem für die Adsorption des Atoms verantwortlich gemacht. Dies dürfte auch im Kupfer/Fluor-System die Erklärung liefern.

Der Arrheniusauftrag (Abb. 5.14) zeigt keinen signifikanten Unterschied für Atome bzw. Moleküle und zwar gilt dies ebenso bei Variation der Reaktandenge-

schwindigkeit. Dies bedeutet, daß der hier beobachtete Reaktionsschritt auf dem Weg von den Reaktanden zum gasförmigen CuF-Molekül nicht die Reaktion der Cu-Atome der Oberfläche mit den Reaktanden (Atome oder Moleküle) ist. Der Untersuchung zugänglich ist vielmehr der letzte Schritt, nämlich die Desorption der CuF-Moleküle von der Oberfläche. Die beobachtete scheinbare Aktivierungsenergie spiegelt also die Wechselwirkung des Produktmoleküles mit der Oberfläche wider.

Wenn diese aufgrund der kinetischen Daten gewonnene Aussage, daß unabhängig von den Ausgangsbedingungen immer der gleiche Schritt, nämlich die Desorption des Produktes von der Oberfläche beobachtet wird, richtig ist, so sollte dies auch in den dynamischen Daten über die interne Energieverteilung des CuF zum Ausdruck kommen. Gerade hier liegen nun die Vorteile der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz unter Einzelstoßbedingungen. Auf die diesbezüglichen Ergebnisse wird im folgenden Kapitel eingegangen.

5.3.4. DYNAMISCHE INFORMATIONEN ÜBER DAS KUPFER/FLUOR-SYSTEM

Verschiedene Techniken erlauben heute einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekülen. TDS-Untersuchungen und Experimente mit modulierten Molekularstrahlen führen zur Bestimmung von Adsorptionsenergien und von Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Desorption [127, 128]. Oberflächenempfindliche Schwingungsspektroskopien liefern Informationen über die Art der Adsorptionsplätze und die Schwingungsbewegungen der adsorbierten Teilchen [129]. Dadurch läßt sich die Potentialhyperfläche in Nachbarschaft stabiler Minima charakterisieren. Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen aus Streuexperimenten mit Molekularstrahlen erlauben es, den abstoßenden Teil des Potentials, der verantwortlich für den Translationsenergieaustausch ist, und den Einfluß der Korrugation der Oberfläche zu bestimmen [130]. Die komplementäre Information liefern Lasertechniken wie LIF und REMPI, sowie IR-Chemilumineszenz-Messungen, die Einblick in die innere Energieverteilung gestreuter bzw. desorbierter Teilchen geben [4-8].

Will man nun den Desorptionsprozeß verfolgen, so kann man zunächst die Moleküle bei tiefen Temperaturen adsorbieren und sie dann während der Desorption

bei Erhöhung der Proben­temperatur zustands­spezifisch unter­suchen. Da wäh­rend der Messung die Zahl der desor­bierenden Teilchen sich ändert, sind hier eine Viel­zahl solcher Expe­ri­mente nötig, um eine ge­samte Zustands­analyse durch­führen zu können [8]. Die andere Mög­lichkeit besteht da­rin, unter stationären Bedin­gungen zu arbeiten, der Ober­fläche also per­manent Moleküle anzubieten, und nur die rück­gestreuten Teilchen zu unter­suchen, die einen längeren Auf­enthalt an der Ober­fläche hinter sich hatten und von denen man an­nehmen kann, daß sie sich an die Ober­fläche akkomodiert haben (trapping desorption). Eine Unter­schiedeung von den direkt inelastisch gestreuten Teilchen ist da­durch möglich, daß letztere haupt­sächlich spekular gestreut werden, wäh­rend die ersteren in alle Raum­rich­ten un­ab­hän­gig vom Ein­fallswinkel desor­bieren. Der Anteil der direkt inelastisch gestreuten Moleküle erhöht sich je­doch mit niedrigerer Adsorptions­energie und mit steigender Ober­flächen­temperatur. Da­durch ist diese Methode be­schränkt und eine Unter­suchung der Desorption von Teilchen bei hohen Temperaturen nicht möglich.

Eine Alternative bildet hier die Erzeugung der zu unter­suchenden Teilchen durch eine chemische Reaktion adsorbierter Reaktanden an der Ober­fläche. Man geht davon aus, daß die Produkte sich zunächst in einem chemisorbierten Zustand be­finden und aus diesem heraus desorbieren. Beispiele hierfür sind die Desorption von OH, gebildet aus der Reaktion von O-Atomen und H-Atomen auf Pt(111) [122, 131], von NO ($N_{ad} + O_{ad}/Pt(111)$) [132, 133] sowie die Rekombination von H-Atomen auf Cu- und Pd-Einkristallob­erflächen [7, 60].

Sollte sich die interne Zustands­verteilung des CuF tatsäc­hlich als un­ab­hän­gig von den Ausgangs­bedin­gungen erweisen, so gehört dieses System in diese Reihe.

5.3.4.1. DIE VIBRATIONSVERTEILUNG DES PRODUKTES CU₂F

Die Verwendung des linearen Farbstofflasers erlaubt keine Auflösung der Rotationsstruktur dieses Moleküls, jedoch sind, wie aus Abb. 5.5 ersichtlich, die zu verschiedenen Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes gehörenden Banden deutlich voneinander getrennt. Eine Bestimmung der Schwingungszustandsverteilung der Produktmoleküle ist also möglich. Abb. 5.15 gibt das Ergebnis wieder. Als Maß für die Besetzungen in den verschiedenen Vibrations-

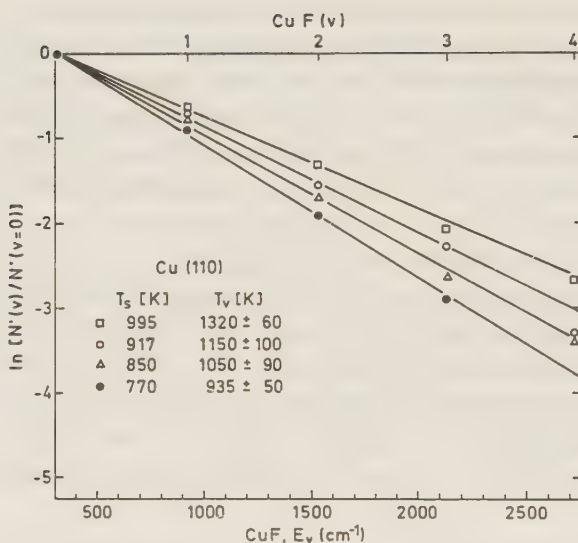


Abb. 5.15: Logarithmische Darstellung der Produktvibrationsverteilung für verschiedene Oberflächentemperaturen

zuständen wird die Höhe der Bandenköpfe genommen, dividiert durch die Laserleistung und die Franck-Condon-Faktoren, deren Werte aus der Literatur entnommen werden [134]. Die logarithmische Auftragung der Population als Funktion der Vibrationsenergie zeigt eine Abhängigkeit, die bei allen Oberflächentemperaturen in guter Näherung als linear bezeichnet werden kann. Die Verteilungen können also mit der Boltzmann-Gleichung beschrieben werden mit einer Vibrationstemperatur als Parameter, die sich aus der Steigung ermitteln läßt. Als Ergebnis dieser Analyse erhält man Vibrationstemperaturen der desorbierenden Moleküle in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Wie aus Abb. 5.16 ersichtlich, liegen die Vibrationstemperaturen deutlich über den Oberflächentemperaturen und es macht keinen Unterschied, welche Orientierung der Cu-Einkristalloberfläche vorliegt oder ob es sich um eine polykristalline Oberfläche handelt.

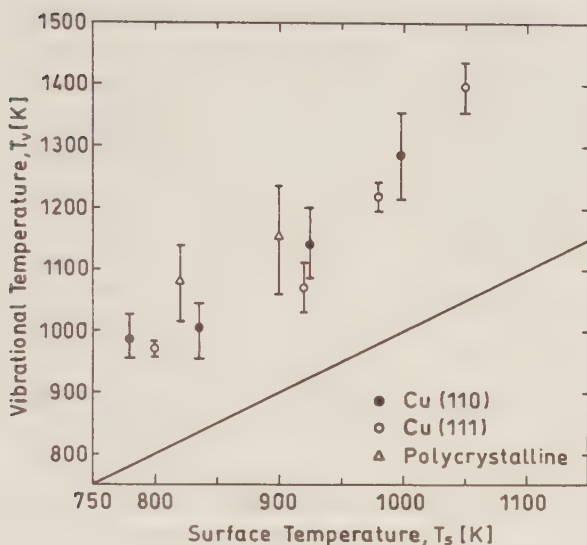


Abb. 5.16: Vibrationstemperaturen des gebildeten CuF in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur für verschiedene Kupferoberflächen

Von besonderem Interesse ist es nun, inwieweit sich die Produktvibrationsverteilung ändert, wenn das Fluor in atomarer statt in molekularer Form der Oberfläche angeboten wird. Es wäre denkbar, daß im Fall von F-Atomen sich ein Teil der Exoergizität der Reaktion in Vibrationsanregung des Produktes wiederfindet. Abb. 5.17 zeigt das Ergebnis: Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich liegen die Vibrationstemperaturen der Produkte der beiden Prozesse innerhalb der Fehlergrenze.

Die Reaktion von Fluor mit Kupfer steht also nicht in einer Reihe mit den Ergebnissen für die Oxydationsreaktionen von C und CO auf Pt [63-65] und für die Reaktion von F-Atomen mit H_2 auf einer kalten Oberfläche [66]. In beiden Fällen war ein Teil der Exoergizität der Reaktion auch nach der Desorption der Produktmoleküle in diesen nachweisbar, d. h. die Moleküle konnten die Oberfläche verlassen, bevor eine vollständige Equilibrierung mit dieser eintrat.

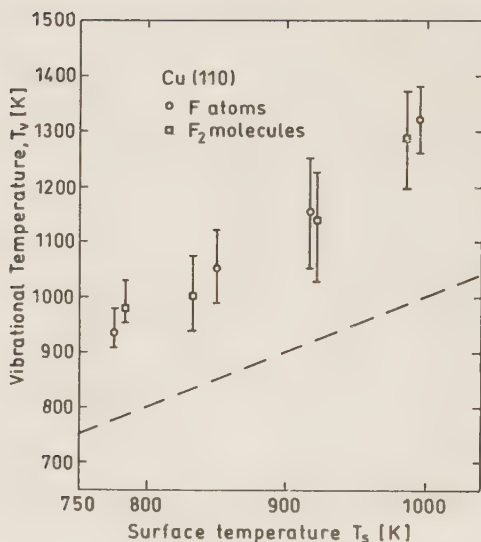


Abb. 5.17: Abhängigkeit der Vibrationstemperatur des gebildeten CuF von der Oberflächentemperatur für F-Atome bzw. F_2 -Moleküle als Reaktanden

Der Vergleich der hier bestimmten internen Zustandsverteilungen für die Reaktion mit Atomen bzw. Molekülen (Abb. 5.17) zeigt nun aber eindeutig, daß diese nicht abhängig sind von der Wahl des Ausgangszustandes: Es findet sich keine größere Vibrationsüberhöhung im Fall der exothermen Reaktion mit F-Atomen. Dies bedeutet, daß die Produktmoleküle keine Erinnerung an ihren Bildungsmechanismus zurückbehalten haben. Die Aufenthaltsdauer der CuF-Moleküle an der Oberfläche scheint ausreichend lange zu sein, so daß die im Verlauf der Reaktion von F-Atomen mit den Cu-Atomen der Oberfläche freiwerdende Energie im Festkörper verschwindet.

Die Beobachtung einer gegenüber der Oberflächentemperatur signifikant erhöhten Vibrationstemperatur kann nur dann als völlig gesichert angenommen werden, wenn die Population in einem Vibrationszustand als Summe der Popula-

tionen aller Rotationsniveaus bestimmt wird. Dazu ist letztlich eine vollständige Rotationsauflösung der einzelnen rovibronischen Übergänge erforderlich. In der hier vorgenommenen Auswertung wird diese exakte Bestimmung ersetzt durch eine Messung der Bandenkopfintensitäten. Eine Überbesetzung höherer v -Zustände könnte dadurch vorgetäuscht werden, daß in diesen Zuständen eine kältere Rotationstemperatur vorliegt, die eine größere Intensität des Bandenkopfes verursacht. Falls dies der Fall ist, läge eine Kopplung zwischen Vibrations- und Rotationsbewegung in der Phase der Desorption vor: Moleküle mit höherer Vibrationsanregung hätten eine niedrigere Rotationstemperatur. Zu diesem Aspekt liegen bisher nur wenige experimentelle Daten vor, da es bei den üblicherweise untersuchten Molekülen (NO , H_2) aufgrund des großen Abstandes der Vibrationsniveaus und der damit einhergehenden geringen Besetzung höherer v -Zustände schwierig ist, für diese eine Rotationszustandsanalyse durchzuführen. Am System H_2/Cu wurde für die beiden untersten Vibrationszustände eine ähnliche Rotationstemperatur gefunden, die sich nur unwesentlich von der Oberflächentemperatur unterscheidet [60]. Ähnliche Rotationstemperaturen für $v=0$ und $v=1$ wurden auch bei der Streuung von NO beobachtet [4, 5]. Das Molekül CuF würde es aufgrund der deutlich kleineren Schwingungskonstante erlauben, eine solche Bestimmung der Rotationstemperaturen bis mindestens $v=3$ vorzunehmen. Theoretische Studien über Möglichkeit und Effektivität einer Rotations-Vibrations-Kopplung gibt es bisher nicht [135].

Für den Fall, daß in allen Vibrationszuständen die gleiche Rotationstemperatur vorliegt, die gemessene Vibrationsenergieverteilung also der tatsächlichen entspricht, spiegelt diese die Gestalt der Potentialhyperfläche im Bereich des Ausgaskanals wider. Ein vergleichbarer Effekt wurde bisher nur für die assoziative Desorption von H_2 und D_2 an verschiedenen Metalloberflächen gefunden. Zare et al. wiesen für die Desorption von $\text{Cu}(111)$ und $\text{Cu}(110)$ eine im Vergleich zum Gleichgewichtsfall um zwei Größenordnungen höhere Vibrationsanregung nach [60]. Als Erklärung vermuteten sie, daß negativ geladener Wasserstoff auf einer ionischen Potentialhyperfläche die Oberfläche verläßt und bei einem bestimmten Abstand von dieser das Elektron zurücktunnelt, wobei das Molekül vibratorisch angeregt wird [60].

In neueren Messungen am System D_2/Pd (100) wurde eine zwar geringere, den-

noch signifikante Vibrationsanregung nach der Desorption gefunden [7]. Diese Anregung erwies sich als temperaturabhängig, mit einer positiven Aktivierungsenergie. Die Erklärung dafür wurde im Vorliegen eines molekularen, chemisorbierten Precursorzustandes gesucht, aus dem heraus die Desorption erfolgt. Die Besetzung der Schwingungsniveaus der desorbierten Teilchen würde der Besetzung in diesem Zustand entsprechen und höher als für freien Wasserstoff bei der gleichen Temperatur sein, da die Bindung aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche gelockert wäre. Die beobachtete Aktivierungsenergie von 1700 cm^{-1} würde demnach dem energetischen Abstand der beiden untersten Schwingungszustände von D_2 in diesem Precursorzustand entsprechen.

Neuere theoretische Arbeiten weisen jedoch darauf hin, daß sich ein "Vibrationsheizen" während der Desorption allein auf das Vorhandensein einer relativ frühen Aktivierungsbarriere entlang des Desorptionsweges auf der Potentialhyperfläche zurückführen läßt. Harris berechnete eine Potentialhyperfläche für die Reaktion eines Metaldimeren (Me_2) mit molekularem Wasserstoff unter Bildung von HMeMeH und geht davon aus, daß diese Fläche als Modell für die assoziative Desorption von H_2 von Metalloberflächen aufgefaßt werden kann [61]. Für Übergangsmetalle findet sich eine geringere Aktivierungsbarriere als für Edelmetalle, was die hohen Haftkoeffizienten von Wasserstoff auf den ersteren erklärt. Zudem liegt hier die Barriere weiter im Ausgangskanal der Desorption, während sie für Edelmetalle deutlich früher liegt. Dies bedeutet, daß sich die Moleküle gerade bilden, während sie den Sattelpunkt überqueren, d.h. eine latente Vibrationsenergie besitzen, da ihre Bindungslänge noch nicht der in freien Molekülen entspricht. Diese latente Energie teilt sich im weiteren Verlauf zwischen Vibrations- und Translationsbewegung des Moleküls auf, wobei umso mehr in Vibrationsanregung geht, je schneller die Teilchen den Sattel überqueren, d. h. je höher die Oberflächentemperatur liegt. Für eine solche aktivierte Desorption findet sich also sowohl Vibrations- als auch Translationsanregung; letztere ist ebenfalls experimentell bestätigt [136]. Diese Überlegungen sind rein qualitativ und entsprechen den Polanyi-Regeln über die Beziehung der Potentialhyperfläche zur Dynamik chemischer Reaktionen in der Gasphase.

Quantitative Aussagen liefern quantenmechanische "coupled channel"-Rechnungen von Brenig und Kasai [62]. Zugrunde liegt das Konzept des Reak-

tionsweges, der entlang minimaler Energie der Hyperfläche führt und die Aktivierungsbarriere am Sattelpunkt überquert. Anfang und Ende dieses Weges sind festgelegt durch die Zustände, wenn die Atome an der Oberfläche getrennt sind, bzw. das Molekül weit von der Oberfläche entfernt ist. Dazwischen liegt der gekrümmte Bereich, in dem auf die Atompaare eine Zentrifugalkraft wirkt und zusätzlich eine Barriere vorliegt. Beides wird in den Rechnungen mit zwei kastenförmigen Potentialen variabler Höhe und Länge beschrieben. Zudem ist die Lage der beiden zueinander anpaßbar. Die zu berechnende Vibrationsbewegung liegt senkrecht zum Reaktionsweg und es werden nur die beiden gekoppelten Kanäle für $v=0$ und $v=1$ betrachtet. Die Rechnungen für die Desorption von Wasserstoff ergeben eine Vibrationsanregung in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Maximale Vibrationsanregung findet sich, wenn die Barriere am Beginn des gekrümmten Bereiches liegt. Für eine höhere Barriere findet sich auch eine größere Vibrationsanregung. Im Gegensatz dazu bewirkt eine späte Barriere, daß Teilchen, die aufgrund der Zentrifugalkraft eine Vibrationsanregung erhielten, mangels Translationsenergie diese nicht überwinden und die Oberfläche nicht verlassen können. Ohne das Vorhandensein einer Aktivierungsbarriere desorbieren die Moleküle thermisch equilibriert mit der Oberfläche.

Jüngste Berechnungen der Gruppe Brenig zeigen, daß sich auch die Vibrationsanregung für die Desorption von CuF in analoger Weise beschreiben läßt, wobei 5 gekoppelte Kanäle, die den 5 untersten Schwingungszuständen des Moleküls entsprechen, in die Rechnungen miteinbezogen wurden [135].

5.3.4.2. ÜBER DIE ROTATIONSVERTEILUNG DES PRODUKTES CUF IM SCHWINGUNGSGRUNDZUSTAND

Durch die Messung der Rotationsenergieverteilung desorbierender Moleküle ist es möglich, weiteren Einblick in die Prozesse zu gewinnen, die während der Desorption eine Rolle spielen.

Für die dafür nötige Auflösung einzelner rovibronischer Übergänge im CuF-Molekül wurde ein Ringfarbstofflasersystem im Einmodenbetrieb eingesetzt. Teile des erhaltenen Spektrums des (0,0)-Überganges wurden bereits in Abb. 5.7 und 5.8 gezeigt. Zur Bestimmung der Besetzung werden die Linienhöhen ausgemessen

und durch die Hönl-London-Faktoren dividiert, wobei deren Wert für den Q-Zweig eines $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ -Überganges $(2J+1)$ beträgt [137]. Eine logarithmische Auftragung dieser Besetzung, dividiert durch den Entartungsfaktor, als Funktion der Energie der Rotationszustände (Boltzmann-Plot) liefert dann eine Rotationstemperatur, wenn eine lineare Beziehung vorliegt. Dies ist in Abb. 5.18 gezeigt.

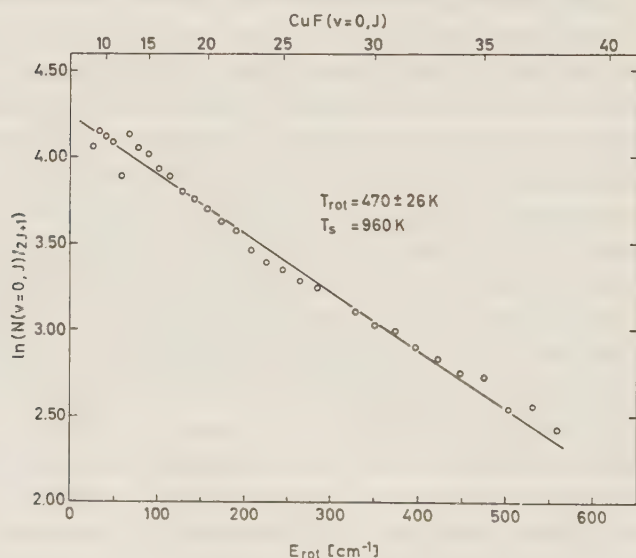


Abb. 5.18: Boltzmann-Diagramm zur Bestimmung der Rotationstemperatur des desorbierenden CuF

Tatsächlich findet sich bis $J=40$ die geforderte lineare Beziehung, woraus sich eine Rotationstemperatur von 480 K ableiten läßt, die damit deutlich unter der Oberflächentemperatur liegt.

Mit diesem Ergebnis steht das System CuF eindeutig in einer Reihe weiterer Systeme, bei denen dieser Effekt des "rotational cooling" nachgewiesen wurde. Erstmals wurde die Rotationskühlung 1981 bei der Streuung von NO an Pt(111) und später auch für die Streuung an anderen Substraten gefunden, ebenso wie für

die Streuung von HF und CO an LiF(001) [138]. Beim System Ru(001)/NO wurden die Moleküle untersucht, die während des Hochheizens einer vorher belegten Oberfläche desorbieren [8]. Hier, ebenso wie für eine Reihe anderer zweiatomiger Moleküle (OH, N₂, H₂) [5-8], die im Zuge einer rekombinativen Desorption die Oberfläche verlassen, fand sich eine gegenüber der Oberflächentemperatur niedrigere Rotationstemperatur. Dieser Effekt tritt zumeist erst bei Temperaturen über 300 - 350 K deutlich in Erscheinung, wobei sich in einigen Fällen die Rotationstemperatur trotz steigender Oberflächentemperatur einem Grenzwert nähert.

Eine der ersten theoretischen Erklärungen für die Rotationskühlung lieferten Bowman und Gossage [139]. Sie gingen aus von frei rotierenden, adsorbierten Molekülen, die sich innerhalb des Adsorptionspotentials im Gleichgewicht mit der Oberfläche befinden. Es existiert eine schwache Kopplung zwischen Rotations- und Translationsfreiheitsgraden entlang der Oberflächennormalen. Über diese Kopplung läuft der Energietransfer, wobei die Rotationsenergie gerade die Energie liefert, die nötig ist, um die Desorptionsbarriere zu überwinden. Unter der Annahme, daß die verlorengegangene Rotationsenergie nicht durch das Wärmebad der Oberfläche wiederaufgefüllt wird, wird die Rotationsenergieverteilung der desorbierenden Teilchen berechnet. Diese Verteilung entspricht nicht einer Boltzmannverteilung, d. h. die Rotationstemperatur ändert sich mit J. Für hohe Rotationsquantenzahlen wird eine höhere Rotationstemperatur gefunden. Sie liegt jedoch immer unter der Oberflächentemperatur, wobei aber der Effekt der Rotationskühlung mit steigender Temperatur immer geringer wird, was im Gegensatz zu den oben beschriebenen experimentellen Daten steht. Um dieses Modell auch als gültig für die Desorption chemisorbierter Moleküle annehmen zu können, muß vorausgesetzt werden, daß die Moleküle im Zuge der Desorption zunächst in einen physisorbierten Precursorzustand übergehen, in dem sie frei rotieren können. Erst von hier erfolgt dann die beobachtete Desorption.

Eine erweiterte theoretische Behandlung der molekularen Dynamik an Oberflächen wurde von Tully et al. am Beispiel NO durchgeführt [57]. Ausgehend von einem angenommenen Wechselwirkungspotential werden die klassischen Bewegungsgleichungen gelöst und das Potential so angepaßt, daß als Ergebnis der Trajektorienrechnungen die experimentellen Daten reproduziert werden können. Dieses Potential setzt sich aus drei Termen zusammen, einem für eine schwache

v. d. Waals - Wechselwirkung zwischen dem NO und der Oberfläche, einem für die chemische Wechselwirkung des NO mit der Oberfläche, der sich aus einem attraktiven Anteil zwischen dem N-Atom und der Oberfläche und einem repulsiven Anteil zwischen dem O-Atom und der Oberfläche zusammensetzt, sowie einem Morsepotential innerhalb des Moleküls. Energiefluß in das Metallgitter und zurück wird berücksichtigt und zwar so, daß das Phononenspektrum der Metalloberfläche reproduziert wird. Als Ergebnis der Rechnungen werden Werte für Haftwahrscheinlichkeiten, thermische Desorptionsraten, Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen sowie Rotationsverteilungen der gestreuten Moleküle erhalten. Die folgende Diskussion der Ergebnisse beschränkt sich im wesentlichen auf die Rotationsverteilungen.

Die Rechnungen zeigen, daß eine starke Kopplung zwischen den Freiheitsgraden der Rotation und denen der Translation existiert, die auf die Abhängigkeit des Potentials von der Orientierung des Moleküls bezüglich der Oberfläche und weniger auf den repulsiven Anteil des Wechselwirkungspotentials zurückgeführt werden kann. Während des Streuprozesses wird Translationsenergie in Rotation umgewandelt, weshalb die gestreuten Moleküle eine Rotationsanregung zeigen. Dies erklärt die experimentell beobachtete Rotationsanregung bei direkt inelastischer Streuung [4-8].

Der Anteil der Trajektorien, die einer Adsorption entsprechen, wird berechnet, indem diejenigen Trajektorien aufsummiert werden, in deren Verlauf die Energie des Moleküls unter 2 kT, absinkt, was als Kriterium für das Einfangen des Moleküls im Potential der Oberfläche genommen wird. Dabei zeigt die Betrachtung der betreffenden Trajektorien wiederum die starke Kopplung zwischen Translation und Rotation: Das Molekül haftet nur dann, wenn die Translation zunächst in Rotation überführt wird ("rotationally mediated trapping"). Es zeigt sich, daß die Haftwahrscheinlichkeit mit steigender Translations- ebenso wie mit steigender Rotationsenergie des einfallenden Moleküls abnimmt. Ursache hierfür ist der mit steigender Energie immer ineffektiver werdende Energieaustausch zwischen Oberfläche und Molekül.

Aus diesen Ergebnissen für Streuung bzw. Adsorption lassen sich nun aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität Rückschlüsse auf den umgekehrten

Prozeß, nämlich die hier interessierende Desorption ziehen. Dies ist für die Rechnungen von großem Vorteil, da sich die Gesamtheit aller Desorptionseignisse sich über eine große Zeitskala erstreckt, wodurch der Zeitaufwand für die Berechnung aller Trajektorien zu groß würde.

Die Argumentation basiert nun auf der "detailed balance", daß nämlich für ein System im Gleichgewicht die detaillierte Rate eines Prozesses, also von Quantenzustand des Ausgangsproduktes zu Quantenzustand des Endproduktes, proportional ist der Rate des umgekehrten Prozesses [1]. Angewandt auf den vorliegenden Fall bedeutet das: Wenn Moleküle mit hoher anfänglicher Rotations- bzw. Translationsenergie bevorzugt gestreut werden, während der niederenergetische Anteil aller auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen mit größerer Wahrscheinlichkeit haftet, so müssen die desorbierenden Teilchen geringere Translations- und Rotationsanregung besitzen, als für eine vollständige Equilibrierung mit der Oberfläche zu erwarten wäre. Nur wenn die Haftwahrscheinlichkeit für alle Teilchen 1 wäre, also alle auftreffenden Moleküle unabhängig von ihrem Energieinhalt adsorbierten, fände man Rotationstemperaturen, die gleich der Oberflächentemperatur wären. Die, auch theoretisch bestätigbare negative Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten erklärt damit auch sofort, warum der Effekt des rotational cooling mit steigender Temperatur der Oberfläche immer ausgeprägter wird. Aufgrund der schwachen Kopplung zwischen Translation und Vibration sagt das Modell keinen Kühlungseffekt bezüglich der Vibrationsverteilung voraus.

Polanyi und Wolf erhielten in ihren Trajektorienrechnungen sehr ähnliche Aussagen bezüglich Translations-Rotationsenergietransfer und Rotationskühlung während der Desorption, sofern die Schwingungskopplung der direkt mit dem Molekül wechselwirkenden Oberflächenatome mit den Nachbaratomen des Festkörpers detailliert modelliert wird [140].

Zusammenfassend ergibt sich aufgrund der theoretischen Arbeiten: Desorption erfolgt durch die Umwandlung von Rotations- in Translationsenergie entlang des Desorptionskanals. Die relative Ineffizienz des Energieaustausches zwischen Oberfläche und Molekül ist die Ursache für die dabei auftretende Rotations- und Translationskühlung. Der Effekt ist umso kleiner, je größer der Haftkoeffizient ist und verschwindet, wenn dieser den Wert 1 annimmt.

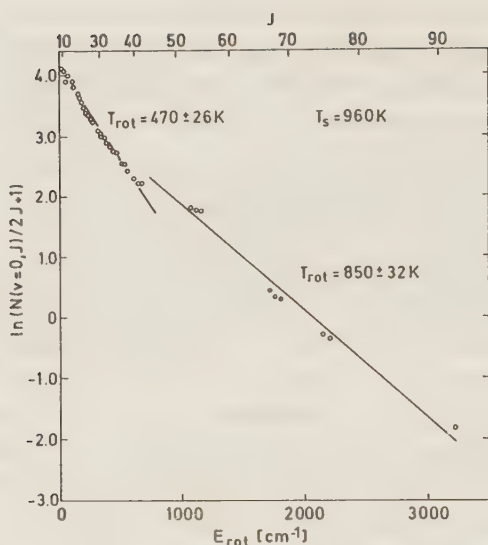


Abb. 5.19: Besetzung hoher Rotationszustände im Schwingungsgrundzustand des desorbierenden CuF

In dem in dieser Arbeit untersuchten CuF-System weisen die Ergebnisse für die Rotationsverteilung in den Niveaus bis $J=40$ eindeutig den inzwischen theoretisch relativ gut verstandenen Effekt der Rotationskühlung auf. Messungen der Population in hohen Rotationszuständen modifizieren dieses Bild etwas, wie aus Abb. 5.19 ersichtlich. Diese Besetzungen lassen sich nicht länger mit der niedrigen Temperatur von 480 K beschreiben, vielmehr legt dieser hintere Ast eine zweite Rotationstemperatur in der Gegend der Oberflächentemperatur nahe. Wie läßt sich dieses Verhalten erklären?

Beobachtet wurde eine vergleichbare Überbesetzung hoher J -Zustände bei NO-Streuexperimenten an verschiedenen Oberflächen, und zwar nur für die direkt inelastisch gestreute Komponente, wofür Translations-Rotations-Energietransfer verantwortlich zu machen ist [4-8]. Da im vorliegenden Fall ausschließlich ein Desorptionsprozeß vorliegt, kann dieser Mechanismus zunächst nicht als Erklärung

dienen.

Zwei Rotationstemperaturen werden auch bei der dissoziativen Desorption von NO an Ge-Oberflächen bei der Streuung von NO₂ gefunden. Hier sind zwei Kanäle möglich: In dem einen wechselwirkt das Produktmolekül NO zunächst mit der Oberfläche, in dem anderen wird es direkt in die Gasphase entlassen, weshalb es keine Rotationskühlung aufweist [59]. Ein analoger zweiter Kanal ist jedoch für die Bildung von CuF an der Oberfläche nicht denkbar.

Die dynamischen Theorien zur Desorption von Molekülen bieten jedoch Erklärungsmöglichkeiten. Bereits das einfache Modell von Bowman und Gossage weist eine Rotationsverteilung auf, die sich nicht durch eine Temperatur beschreiben läßt. Ein analoges Ergebnis ergibt sich für die Theorie von Tully et al. [57], sofern der Haftkoeffizient eine bestimmte Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl aufweist. Nimmt nämlich dessen Wert für hohe J nicht mehr so stark ab oder bleibt sogar konstant, ergäbe sich hier keine Rotationskühlung. Für hohe Rotationszustände wäre die Verteilung dann mit einer der Oberflächentemperatur entsprechenden Rotationstemperatur beschreibbar.

Eine völlig andere Erklärung wäre weniger auf die allgemeine Dynamik eines Desorptionsvorganges als vielmehr auf die Besonderheit des Ätzzvorganges zurückzuführen. Wie aus der STM-Aufnahme in Abb. 5.4 ersichtlich, ist die Oberfläche nach dem Ätzen von Gräben durchzogen. Man könnte sich nun vorstellen, daß CuF-Moleküle, die in diesen Gräben entstehen, nach ihrer Desorption Streuvorgängen innerhalb der Gräben unterworfen sind, bevor sie ihre Freiheit erlangen. Die hohen Oberflächentemperaturen würden dabei direkt-inelastische Prozesse bevorzugen. Für diese ist bekannt, daß sie zu einer Rotationsaufheizung durch Energietransferprozesse führen, weshalb man für solcherart in die Gasphase gelangte Produktmoleküle eine höhere Rotationstemperatur erwarten würde. Dadurch ließe sich die bimodale Produktrotationsverteilung erklären.

5.3.4.3. TRANSLATIONSEFFEKTE DES PRODUKTES CUF

Lasermethoden erlauben neben der Bestimmung der internen Energieverteilung auch eine zustandsspezifische Untersuchung der Translationsenergieverteilung desorbierender Moleküle. Die detailliertesten Untersuchungen dazu wurden mit einer Kombination von Flugzeitmessungen (TOF) und REMPI durchgeführt: der Laser ionisiert die Moleküle, und die Zeit, die sie für das Durchqueren einer gegebenen Driftstrecke benötigen, wird gemessen. Da der erste Schritt der Ionisation einen resonanten Anregungsprozeß darstellt, ist die Methode zugleich spezifisch für einen internen Zustand des Moleküls [5-8].

Die Methode der LIF kann ebenfalls neben der Bestimmung der internen Energieverteilung der desorbierenden Produkte zusätzlich Hinweise auf deren kinetische Energie liefern. Das Prinzip beruht auf der Messung der Verbreiterung von Linien entsprechender rovibronischer Übergänge aufgrund des Dopplereffektes. Entscheidend für die Verbreiterung ist die Geschwindigkeitskomponente der desorbierenden Teilchen, die parallel zur Laserachse liegt, also bei der vorliegenden experimentellen Anordnung die Komponente senkrecht zur Oberflächennormalen. Die Linienform wird bestimmt durch die Geschwindigkeits- und die Winkelverteilung der desorbierenden Moleküle.

Abb. 5.20 zeigt nun die Linienprofile von Übergängen, die zu verschiedenen Rotationszuständen des Schwingungsgrundzustandes gehören. Es ergeben sich Linienbreiten zwischen 400 und 600 MHz, die also deutlich größer sind als die durch die Laserbandbreite von maximal 20 MHz vorgegebene Auflösung des Experimentes. Würde man eine (hier sicher nicht vorliegende) isotrope Winkelverteilung der Moleküle annehmen, wie sie z. B. in einer Gaszelle gegeben ist, so erhielte man unter der Annahme einer Maxwellgeschwindigkeitsverteilung gemäß der Formel für die Dopplerverbreiterung:

$$\Delta\nu_D = \left(\frac{\nu_0}{c} \right) \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \quad (5.5)$$

eine Translationstemperatur der Moleküle von ca. 200 K. Dieser Wert liegt eindeutig unter der Oberflächentemperatur von 960 K. Schließt man eine starke Translationskühlung aus, so bedeutet dies, daß die Moleküle gerichtet von der Oberfläche desorbieren.

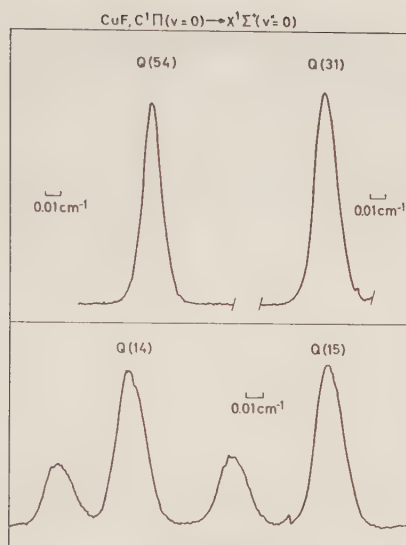


Abb. 5.20: Profile verschiedener Linien des Q-Zweigs

Interessant ist nun eine Auftragung der gemessenen Linienbreite gegen die Rotationsquantenzahl bzw. -energie, wie sie in Abb. 5.21 gezeigt ist. Die zu höheren Rotationszuständen gehörenden Linien sind signifikant schmaler. Da in diese Linienbreiten sowohl die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle als auch die Winkelverteilung eingeht, ist eine absolute Bestimmung der Translations-temperatur allein aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich. Eine Voraussage über die Winkelverteilung ist schwierig, da sich aus den dynamischen Theorien in Abhängigkeit von der Gestalt der Potentialhyperfläche verschiedene Verteilungen ableiten lassen. Die oben besprochene Theorie von Tully et al. läßt eine Verteilung der desorbierenden Moleküle erwarten, die breiter als eine durch $\cos \theta$ beschriebene Ebene ist [141]. Dies gilt jedoch nur für eine nichtaktivierte Desorption. Liegt eine Aktivierungsbarriere im Ausgangskanal der Desorption vor, so erwartet man eine in Richtung der Oberflächennormalen eingeschnürte Winkelverteilung. Die Teilchen desorbieren bevorzugt senkrecht zur Oberfläche [61, 141].

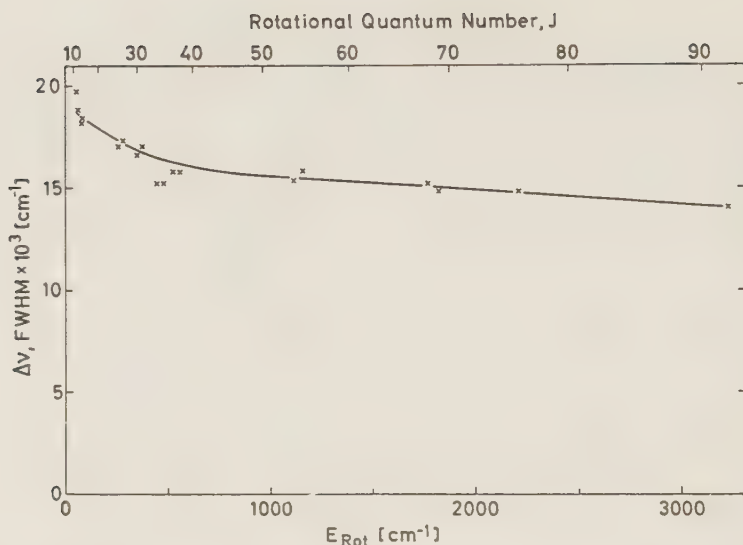


Abb. 5.21: Volle Halbwertsbreite rovibronischer Übergänge von CuF in Abhängigkeit von der Rotationsenergie bzw. Rotationsquantenzahl

Unter der Annahme einer für alle J-Zustände gleichen Winkelverteilung läßt sich zumindest eine relative Aussage über die J-Abhängigkeit der kinetischen Energie der CuF-Moleküle treffen. Die mit steigendem J abnehmende Linienbreite ist dann gleichbedeutend mit einer abnehmenden Geschwindigkeit. Moleküle mit hoher Rotationsenergie haben demnach eine niedrigere kinetische Energie und umgekehrt. Dies entspricht qualitativ der Voraussage der dynamischen Theorie von Tully et al., die davon ausgeht, daß die für die Desorption nötige Translationsenergie aus der Rotationsenergie des Moleküls abgezweigt wird, also eine Aufteilung einer gegebenen Energie zwischen den beiden Freiheitsgraden erfolgt. Der in Abb. 5.21 gezeigte Effekt ist jedoch erheblich kleiner als von der Theorie vorhergesagt, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß für die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberflächennormalen eine geringere Translationskühlung zu erwarten ist, da die Kopplung zwischen der Rotation und der Translation in dieser

Richtung schwächer ist.

Eine ähnliche, ebenfalls geringe J-Abhängigkeit wurde bisher nur in einem Desorptionsexperiment am System NO/Ru(001) beobachtet [8]. Die Kombination REMPI/TOF angewandt auf die rekombinative Desorption von H₂ von Pd(100) [7] und auf die trapping-desorption-Komponente der Streuung von NO an Ge(100) [59] zeigte bisher keine signifikante J-Abhängigkeit der kinetischen Energie der die Oberfläche verlassenden Teilchen.

5.4. ZUSAMMENFASSUNG

Durch Verwendung der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz gelang es für das Kupfer/Fluor-System Einblick in die Kinetik und erstmals auch in die Dynamik einer Ätzreaktion unter Einzelstoßbedingungen zu gewinnen. Die Verwendung von F-Atomen bzw. F₂-Molekülen, oder die Variation der Orientierung und Struktur der Cu-Oberflächen zeigte weder einen signifikanten Einfluß auf die scheinbare Aktivierungsenergie des beobachteten Prozesses, noch auf die Schwingungszustandsverteilung der Produktmoleküle.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß nur der letzte Schritt der Reaktionssequenz, nämlich die Desorption des Produktes CuF von der Oberfläche beobachtet wird. Die Moleküle scheinen eine genügend lange Aufenthaltsdauer an der Oberfläche zu besitzen, wodurch sie keine Erinnerung an ihren Bildungsprozeß zurückbehalten. Die beobachteten Abweichungen der Energieverteilungen der Produkte von einem völligen thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche lassen sich qualitativ durch dynamische Effekte während des Desorptionsprozesses erklären. Die Vibrationsüberhöhung deutet auf eine Barriere im Ausgangskanal der Potentialhyperfläche für die Desorption hin. Die beobachtete Rotationskühlung ist konsistent mit einer Rotations-Translations-Kopplung, über die die für die Desorption nötige Energie in die Translationskomponente senkrecht zur Oberfläche geliefert wird. Ein ungenügender Energieaustausch zwischen Oberfläche und Molekül verhindert ein Auffüllen der dadurch fehlenden Rotationsenergie. Eine sich andeutende Abhängigkeit der Translationsenergie vom Ro-

tationszustand ist in qualitativer Übereinstimmung mit diesem Modell.

5.5. AUSBLICK

Mit dem Kupfer/Fluor-System läßt sich nun erstmals ein Ätzprozeß detailliert bis hinein in seine molekulare Dynamik studieren. Es bietet den Vorteil, daß hier die Dynamik der Desorption eines schwereren Moleküls beobachtet werden kann, das klassischen Streuexperimenten nicht zugänglich ist. Drei Aspekte machen dieses System für eine weitere Untersuchung in der Zukunft besonders interessant:

- Aufgrund der im Vergleich zu den bislang untersuchten Molekülen H_2 , NO , OH kleineren Vibrationskonstante ist die Besetzung angeregter Schwingungszustände höher. Es sollte daher möglich sein, zumindest bis $v=3$ eine vollständige Rotationsverteilung zu messen. Damit könnte der Effekt der Rotationskühlung nicht allein für den Schwingungsgrundzustand quantifiziert werden und die Frage beantwortet werden, inwieweit eine Kopplung zwischen den Freiheitsgraden der Vibration und der Rotation während des Desorptionsprozesses vorliegt. Zudem ließe sich damit eine vollständige Produktvibrationszustandsanalyse durchführen.
- Durch eine Variation des Winkels zwischen Oberflächennormale und Laserachse läßt sich eine Winkelverteilung der desorbierenden Moleküle für verschiedene J -Zustände messen. Ausgehend von dieser zusätzlichen Information sollte es dann möglich sein, aus den gemessenen Linienprofilen die J -abhängige Translationsenergie der Produkte zu bestimmen und mit dynamischen Theorien zu vergleichen.
- Die dynamischen Theorien sagen auch eine Drehimpulsanisotropie desorbierender Moleküle voraus [57]. Da bevorzugt die Rotationskomponente mit dem Drehimpulsvektor senkrecht zur Oberflächennormalen an die Translation koppelt, liefern Moleküle mit dieser "Wagenrad"-Bewegung des zweiatomigen Moleküls einen geringeren Beitrag zur Population der desorbierenden Teilchen in hohen J -Zuständen gegenüber denjenigen, die eine "Helikopter"-Bewegung vollführen. Durch eine Variation der Polarisation des anregenden Laserstrahles ließe sich die resultierende Anisotropie bestimmen. Messungen

hierzu liegen bisher für die Systeme $\text{H}_2/\text{Pd}(100)$, $\text{NO}/\text{Pt}(111)$, $\text{N}_2/\text{Ag}(111)$ vor [7]. Das Molekül CuF ist solchen Messungen leicht zugänglich, da es im Gegensatz zu NO eine geschlossene Elektronenschale aufweist und deshalb kein Ausschmieren des Effektes durch äußere Felder, insbesondere durch das magnetische Feld der Widerstandsheizung der Oberfläche, zu befürchten ist.

6. Zusammenfassung

Der Einsatz frequenzveränderlicher Farbstofflaser ermöglicht es heute, Moleküle unter Einzelstoßbedingungen quantenspezifisch zu beobachten. Dies erlaubt es, in die molekularen Mechanismen chemischer Reaktionen Einblick zu gewinnen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit der Kombination aus laserinduzierter Fluoreszenz und Molekularstrahltechniken die Dynamik reaktiver Prozesse in der Gasphase und an Oberflächen untersucht.

Die Reaktion $F + CF_3I \longrightarrow IF + CF_3$ läuft in der Gasphase über einen komplexen Mechanismus ab, die interne Energieverteilung des Produktes Jodmonofluorid ist daher statistisch. Mittels einer Überschallquelle wurde die Geschwindigkeit der F-Atome erhöht und eine vollständige interne Produktzustandsanalyse für zwei verschiedene Energien durchgeführt. Bei Erhöhung der Stoßenergie findet sich eine größere Rotations- und Vibrationsanregung des zweiatomigen Produktes. Durch den Vergleich mit den Erwartungen statistischer Modelle wird deutlich, daß zugleich die innere Energie des CF_3 -Radikals abnimmt. Ursache hierfür ist eine Verringerung der Lebensdauer des Stoßkomplexes, wodurch weniger Energie aus der neu gebildeten IF-Bindung in das organische Fragment abfließen kann.

Im Gegensatz zu der obigen Reaktion wird das Produkt IF in der Gasphasereaktion $F + I_2$ hochschwingungsangeregt gebildet. In der vorliegenden Arbeit wurde nun diese Reaktion unter Bedingungen untersucht, bei denen die Jodmoleküle an einer Oberfläche adsorbiert sind. Es fand sich eine völlig andere Produktenergieverteilung, die deutlich macht, daß die Oberfläche ähnlich wie das CF_3 -Radikal als Wärmebad wirkt. Die in der Gasphase nachgewiesenen IF-Moleküle werden vornehmlich im Schwingungsgrundzustand gebildet und weisen eine völlige Equilibrierung mit der Oberfläche auf. Die Lebensdauer des Produktes an der Oberfläche ist so lang, daß die im Zuge der Reaktion freiwerdende Energie vollständig an den Festkörper abgegeben werden kann. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß im ersten Schritt der Reaktion durch den direkten Angriff von F-Atomen das Trihalogenradikal I_2F gebildet wird. Die IF-Moleküle entstehen durch den thermischen Zerfall des I_2F oder in der Reaktion mit einem weiteren F-Atom gemäß $F + I_2F_{ad} \longrightarrow 2 IF_{ad}$. Die gemessene interne Zustandsverteilung spiegelt ausschließlich den

letzten Schritt des gesamten Prozesses, also die Desorption des Produktes von der Oberfläche wieder.

Während der Untersuchungen an diesem Reaktionssystem wurde eine starke oberflächeninduzierte Chemilumineszenz entdeckt, die elektronisch angeregtem IF zugeordnet werden konnte. Aufgrund der Produktzustandsverteilung läßt sie sich auf den Gasphasemechanismus $F + I_2F \longrightarrow IF^* + IF$ zurückführen. Quelle für das Trihalogenradikal ist die Oberfläche: Nach seiner Bildung an der Oberfläche gelangt das I_2F durch Desorption in die Gasphase. Ohne die Anwesenheit einer Wand würde im System $F + I_2$ der chemilumineszente Prozeß nicht stattfinden, da die Lebensdauer des aufgrund der Exoergizität der Reaktion hochangeregten Stoßkomplexes FI_2 bei weitem zu gering ist, als daß er für eine Folgereaktion zur Verfügung stehen könnte.

Die Aufklärung der Oberflächenprozesse, die sowohl zur Bildung von IF im Schwingungsgrundzustand als auch zur Chemilumineszenz führen, ermöglicht jetzt eine Neuinterpretation der reinen Gasphasereaktionen im Interhalogensystem. Als Produkt der Reaktion $F + I_2$ entstehen hochschwingungsangeregtes IF und $I(^2P_{3/2})$ -Atome. Der zweite denkbare Reaktionsweg, der lange kontrovers diskutiert worden war, nämlich die Bildung von angeregten $I(^2P_{1/2})$ -Atomen und von IF-Molekülen mit niedriger Schwingungsanregung ist nur von untergeordneter Bedeutung. Die in Jod/Fluor-Flammen auftretende Chemilumineszenz läßt sich teilweise auf das Auftreten heterogener Prozesse zurückführen. Dies könnte von Bedeutung für die Realisierung eines chemisch gepumpten IF-Lasers im Sichtbaren sein.

Die Erfahrungen am System $F + I_{2,ad}$ lassen sich übertragen auf die Untersuchung der Ätzreaktion von Fluor mit Kupfereinkristalloberflächen. Bei Temperaturen über 700 K läßt sich CuF als Produkt nachweisen. Die Reaktion läuft sowohl mit F-Atomen als auch mit F_2 -Molekülen ab; weder die kinetischen Daten noch die interne Zustandsverteilung des Produktes weisen auf Unterschiede bezüglich der Reaktanden hin. Wieder scheint die Lebensdauer der gebildeten Moleküle an der Oberfläche ausreichend lange zu sein, um eine Equilibrierung zu ermöglichen. Die Beobachtung einer über der Oberflächentemperatur liegenden Vibrationstemperatur (Vibrationsheizen) und einer darunter liegenden Rotations-

temperatur (Rotationskühlung) der CuF-Moleküle steht in Einklang mit theoretischen Vorstellungen über die Dynamik des Desorptionsvorganges.

7. Literaturverzeichnis

- [1] R. D. Levine und R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, New York (1987)
- [2] M. J. Pilling und I. W. M. Smith, *Modern Gas Kinetics*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1987)
- [3] J. Wanner, in *Laser Applications in Chemistry*, Hrsg. K. L. Kompa und J. Wanner, Plenum Press, New York (1984), S. 193
- [4] J. A. Barker, D. J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.* 4, 1 (1985)
- [5] J. Häger und H. Walther, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 19, 265 (1989)
- [6] M. C. Lin und G. Ertl, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 37, 587 (1986)
- [7] H. Zacharias, *Appl. Phys. A* 47, 37 (1988)
- [8] R. R. Cavanagh und D. S. King, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Hrsg. R. Vanselow und R. Howe, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1984), S. 141
- [9] J. C. Polanyi, *Science* 236, 680 (1987)
- [10] D. Krajnovich, Z. Zhang, F. Huisken, Y. R. Shen und Y. T. Lee, *Physics of Electronic and Atomic Collisions*, Hrsg. S. Datz, North Holland (1982), S. 733
- [11] K. L. Kompa, *Chemical Lasers*, in *Lasers and Chemical Change*, Hrsg. A. Ben-Shaul, Y. Haas, K. L. Kompa und R. D. Levine, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 10, Springer Verlag, Berlin (1981)
- [12] M. Quack und J. Troe, in *Gas Kinetics and Energy Transfer II*, Chemical Society, London (1977), S.175
- [13] J. W. Bozzelli und M. Kaufmann, *J. Phys. Chem.* 77, 1748 (1973)
- [14] A. Schultz, H. W. Cruse und R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 57, 1354 (1972)
- [15] K. P. Huber und G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York (1979)
- [16] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York (1950)
- [17] H. W. Cruse, P. J. Dagdigan und R. N. Zare, *Faraday Disc.* 55, 277 (1973)

- [18] M. Trautmann, Dissertation, Universität München, 1984
- [19] T. Trickl, Dissertation, Universität München, 1982
- [20] T. Trickl und J. Wanner, J. Mol. Spectros. 104, 174 (1984)
- [21] W. Hack und H. G. Wagner, MPI für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht 1/1983
- [22] *Laser Probes for Combustion Chemistry*, Hrsg. R. Crosley, ACS Symposium Series 134 (1980)
- [23] M. A. D. Fluendy und K. P. Lawley, *Chemical Applications of Molecular Beam Scattering*, Chapman and Hall, London (1973)
- [24] D. H. Levy, in *Quantum Dynamics of Molecules*, Hrsg. R. G. Woolley, Plenum Press, New York (1980)
- [25] J. P. Toennies, in *Molecular Beam Scattering Experiments on Elastic, Inelastic and Reactive Collisions*, in *Physical Chemistry, an Advanced Treatise VI A*, Academic Press, New York, London (1974), S. 238
- [26] H. W. Liepmann und A. Roshko, *Elements of Gas Dynamics*, Wiley, New York (1957)
- [27] J. P. Toennies und K. Winkelmann, J. Chem. Phys. 66, 3965 (1977)
- [28] W. Demtröder und H.-J. Foth, Phys. Bl. 43, 7 (1987)
- [29] Messungen von K. Müller, U. Schwalm und J. Wanner, MPI für Strömungsforschung, Göttingen
- [30] P. A. Gorry und R. Grice, J. Phys. E 12, 857 (1979)
- [31] U. Schwalm, Appl. Phys. B 30, 149 (1983)
- [32] M. A. A. Clyne und I. S. McDermid, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 72, 2252 (1976); J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73, 1094 (1977); J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 74, 1644 (1978)
- [33] S. I. Ahonkhai und E. Whittle, Int. J. Chem. Kinet. 16, 543 (1984)
- [34] Den Auswertungen zu den Rotationstemperaturen und Besetzungen in $v=3-8$ bei der höheren Stoßenergie liegen Messungen von Wanner und Zeng zugrunde.
- [35] L. Stein, J. Wanner und H. Walther, J. Chem. Phys. 72, 1128 (1980)

- [36] J. M. Farrar und Y. T. Lee, J. Chem. Phys. 63, 3639 (1975)
- [37] G. A. Fisk, J. D. McDonald und D. R. Herschbach, Faraday Disc. 44, 228 (1967)
- [38] I. W. Fletcher und J. C. Whitehead, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 77, 2329 (1981)
- [39] A. Ben-Shaul, R. D. Levine und R. B. Bernstein, Chem. Phys. Lett. 15, 160 (1972)
- [40] D. J. Bogan und D. W. Setser, J. Chem. Phys. 64, 586 (1976)
- [41] R. B. Bernstein und R. D. Levine, Adv. Mol. Phys. 11, 215 (1975)
- [42] R. D. Levine, B. R. Johnson und R. B. Bernstein, Chem. Phys. Lett. 19, 1 (1973)
- [43] N. H. Hijazi und J. C. Polanyi, Chem. Phys. 11, 1 (1975)
- [44] J. C. Polanyi und K. B. Woodall, J. Chem. Phys. 57, 1574 (1972)
- [45] Y. C. Wong und Y. T. Lee, Disc. Faraday Soc. 55, 383 (1973)
- [46] C. F. Carter, M. R. Levy, K. B. Woodall und R. Grice, Disc. Faraday Soc. 55, 381 (1973)
- [47] T. Trickl und J. Wanner, J. Chem. Phys. 78, 6091 (1983)
- [48] B. Girard, N. Billy, G. Gouédard und J. Vigué, Chem. Phys. Lett. 136, 101 (1987)
- [49] B. Girard, N. Billy, G. Gouédard und J. Vigué, J. Chem. Phys. 88, 2342 (1988); Disc. Faraday Soc. 84, 65 (1987)
- [50] R. J. Donovan, D. P. Fernie, M. A. D. Fluendy, R. M. Glen, A. G. A. Rae und J. R. Wheeler, Chem. Phys. Lett. 69, 472 (1980)
- [51] N. C. Firth, N. W. Keane, D. J. Smith und R. Grice, Disc. Faraday Soc. 84, 53 (1987)
- [52] N. C. Firth, D. J. Smith und R. Grice, Molecular Physics 61, 859 (1987)
- [53] E. H. Appelman und M. A. A. Clyne, J. Chem. Soc. Faraday I 71, 2072 (1975)
- [54] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 68th Ed, Hrsg. R. C. Weast (CRC-Press, Boca Raton, Florida 1987)

- [55] P. J. Wolf, J. H. Glover, L. Hanks, R. F. Shea und S. J. Davis, J. Chem. Phys. 82, 2321 (1985); P. J. Wolf und S. J. Davis, J. Chem. Phys. 83, 91 (1985), J. Chem. Phys. 87, 3492 (1987)
- [56] S. T. Collins, M. Trautmann und J. Wanner, J. Chem. Phys. 84, 3814 (1986)
- [57] C. W. Muhlhause, L. R. Williams und J. C. Tully, J. Chem. Phys. 83, 2594 (1985)
- [58] M. Asscher, E. Pollak und G. A. Somorjai, Surf. Sci. 149, 146 (1985)
- [59] F. Budde, A. Mödl, A. V. Hamza, P. M. Ferm und G. Ertl, Surf. Sci. 192, 507 (1987)
- [60] G. D. Kubiak, G. O. Sitz und R. N. Zare, J. Chem. Phys. 81, 6397 (1984); J. Chem. Phys. 83, 2538 (1985)
- [61] J. Harris, Appl. Phys. A 47, 63 (1988)
- [62] W. Brenig und H. Kasai, Surf. Sci. 213, 170 (1989)
- [63] M. Kori und B. L. Halpern, Chem. Phys. Lett. 98, 32 (1983)
- [64] D. A. Mantell, S. B. Ryali, B. L. Halpern, G. L. Haller und J. B. Fenn, Chem. Phys. Lett. 81, 185 (1981)
- [65] M. Kori und B. L. Halpern, Chem. Phys. Lett. 110, 223 (1984)
- [66] J. A. Barnes, J. C. Polanyi, W. Reiland und D. F. Thomas, J. Chem. Phys. 82, 3824 (1985)
- [67] A. D. Walsh, J. Chem. Soc., 2266 (1953)
- [68] M. J. Coggiola, J. J. Valentini und Y. T. Lee, Int. J. Chem. Kinet. 8, 605 (1976); J. J. Valentini, M. J. Coggiola und Y. T. Lee, Disc. Faraday 62, 232 (1977)
- [69] C. C. Kahler und Y. T. Lee, J. Chem. Phys. 73, 5122 (1980)
- [70] D. Raybone, T. M. Watkinson und J. C. Whitehead, in *Selectivity in Chemical Reactions*, Hrsg. J. C. Whitehead, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988), S. 515
- [71] M. Trautmann, J. Wanner, S. K. Zhou und C. R. Vidal, J. Chem. Phys. 82, 693 (1985)
- [72] T. Trickl und J. Wanner, J. Chem. Phys. 74, 6508 (1981); M. Traut-

- mann, T. Trickl und J. Wanner, in *Selectivity in Chemical Reactions*, Hrsg. J. C. Whitehead, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988), S. 525
- [73] J. W. Birks, S. D. Gabelnick und H. S. Johnston, *J. Mol. Spectrosc.* 57, 23 (1975)
- [74] J. R. Wheeler, Dissertation, Universität Edinburgh, 1984
- [75] P. J. Dagdigian, in *Selectivity in Chemical Reactions*, Hrsg. J. C. Whitehead, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988), S. 147
- [76] B. S. Agrawalla, J. P. Singh und D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* 79, 6416 (1983)
- [77] P. Das, T. Venkitachalam und R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* 80, 4859 (1984)
- [78] P. Houston, Privatmitteilung (1985)
- [79] H. Brunet, Ph. Chauvet, M. Mabru und L. Torchin, *Chem. Phys. Lett.* 117, 371 (1985)
- [80] K. Wagemann, J. Wanner und X. K. Zeng, *Disc. Faraday Soc.* 84, 115 (1987)
- [81] I. W. Fletcher und J. C. Whitehead, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 78, 1165 (1982); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 80, 985 (1984)
- [82] J. C. Polanyi und W. J. Skrlac, *Chem. Phys.* 23, 167 (1977)
- [83] B. Girard, N. Billy, G. Gouédard und J. Vigué, *Disc. Faraday Soc.* 84, 114 (1987)
- [84] R. A. Durie, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 207, 388 (1951); *Can. J. Phys.* 44, 337 (1966)
- [85] P. D. Whitefield, R. F. Shea und S. J. Davis, *J. Chem. Phys.* 78, 6793 (1983)
- [86] H. V. Lilienfeld und G. R. Bradburn, in "Gas Flow and Chemical Lasers", Hrsg. S. Rosenwaks, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1987), S. 544
- [87] P. D. Whitefield und S. J. Davis, *Chem. Phys. Lett.* 83, 44 (1981)
- [88] S. J. Davis und A. M. Woodward, in *Selectivity in Chemical Reactions*, Hrsg. J. C. Whitehead, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988), S. 497
- [89] S. J. Davis, L. Hanko und R. F. Shea, *J. Chem. Phys.* 78, 172 (1983), S. J. Davis, L. Hanko und P. J. Wolf, *J. Chem. Phys.* 82, 4831 (1985)

- [90] W. Kern und G. L. Schnable, in *The Chemistry of the Semiconductor Industry*, Hrsg. S. J. Moss und A. Ledwith, Chapman and Hall, New York (1987), S. 225
- [91] H. F. Winters, J. W. Coburn und T. J. Chuang, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1, 469 (1983)
- [92] T. J. Chuang, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 798 (1982)
- [93] A. J. Machiels und D. R. Olander, *Surf. Sci.* 65, 325 (1977)
- [94] J. D. McKinley, *J. Chem. Phys.* 45, 1690 (1966)
- [95] M. Balooch und D. R. Olander, *J. Electrochem. Soc.* 130, 151 (1983)
- [96] R. H. Prince und R. M. Lambert, *Chem. Phys. Lett.* 67, 388 (1979)
- [97] C. D. Stinespring und A. Freedman, *Appl. Phys. Lett.* 48, 718 (1986)
- [98] H. F. Winters und F. A. Houle, *J. Appl. Phys.* 54, 1218 (1983)
- [99] Y.-Y. Tu, T. J. Chuang und H. F. Winters, *Phys. Rev. B* 23, 823 (1981)
- [100] W. T. Tysoe und R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 199, 1 (1988)
- [101] H. F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3, 9 (1985); *J. Vac. Sci. Technol. A* 3, 786 (1985)
- [102] J. S. Horwitz, C. S. Dulcey und M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* 150, 165 (1988)
- [103] J. M. Delaval, Y. Lefebvre, H. Bocquet, P. Bernage und P. Niay, *Chem. Phys.* 111, 129 (1987)
- [104] F. Ahmed, R. F. Barrow, A. H. Chojnicki, C. Dufour und J. Schamps, *J. Phys. B* 15, 3801 (1982)
- [105] R. E. Steele und H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* 69, 2300 (1978)
- [106] L. H. Woods, *Phys. Rev.* 64, 259 (1943)
- [107] P. Baltayan, F. Hartmann, J. C. Pebay-Peyroula und N. Sadeghi, *Chem. Phys.* 120, 123 (1988)
- [108] M. P. D'Evelyn und R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* 3, 413 (1984)
- [109] D. Menzel, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV*, Hrsg. R. Vanselow und R. Howe, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1982), S. 389
- [110] P. A. Redhead, *Vacuum* 12, 203 (1962)

- [111] P. H. Citrin, D. R. Hamann, L. F. Mattheiss und J. E. Rowe, Phys. Rev. Lett. 49, 1712 (1982)
- [112] P. J. Goddard und R. M. Lambert, Surf. Sci. 67, 180 (1977)
- [113] W. Sesselmann und T. J. Chuang, Surf. Sci. 176, 32 (1986)
- [114] A. J. Shelton, Trans. Faraday Soc. 57, 2113 (1961)
- [115] J. Gillardeau, Y. Macheteau, P. Plurien und J. Oudar, Oxid. Metals 2, 319 (1970)
- [116] T. C. Ehlert und J. S. Wang, J. Phys. Chem. 81, 2069 (1977)
- [117] E. Bechtold, Appl. Surf. Sci. 7, 231 (1981)
- [118] E. Bechtold und H. Leonhard, Surf. Sci. 151, 521 (1985)
- [119] A. P. C. Reed, R. M. Lambert und J. S. Foord, Surf. Sci. 134, 689 (1983)
- [120] J. S. Foord und R. M. Lambert, Surf. Sci. 138, 258 (1984)
- [121] G. Bolbach und J. C. Blais, Surf. Sci. 137, 327 (1984)
- [122] D. S. Y. Hsu, M. A. Hoffbauer und M. C. Lin, Surf. Sci. 184, 25 (1987)
- [123] C. S. Jayanthi, E. Tosatti und L. Pietronero, Phys. Rev. B 31, 3456 (1985)
- [124] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David und G. Comsa, Proc. ECOS-10, Bologna (1988) S. 48
- [125] D. E. Rosner und H. D. Allendorf, J. Phys. Chem. 75, 308 (1971)
- [126] D. A. Danner und D. W. Hess, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 748 (1986)
- [127] R. J. Madix und J. Benziger, Ann. Rev. Phys. Chem. 29, 285 (1978)
- [128] M. J. Cardillo, Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 331 (1981)
- [129] C. R. Brundle und H. Morawitz, *Vibrations at Surfaces*, Elsevier, Amsterdam (1983)
- [130] C. W. Muhlhausen, J. A. Serri, J. C. Tully, G. E. Becker und M. J. Cardillo, Isr. J. Chem. 22, 315 (1982)
- [131] D. S. Y. Hsu und M. C. Lin, J. Chem. Phys. 88, 432 (1988)
- [132] M. Asscher, W. L. Guthrie, T.-H. Lin und G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. 88, 3233 (1984)
- [133] D. S. Y. Hsu, D. W. Squire und M. C. Lin, J. Chem. Phys. 89, 2861 (1988)

- [134] R. W. Schwenz und J. M. Parson, J. Chem. Phys. 73, 259 (1980)
- [135] W. Brenig, Privatmitteilung (1989)
- [136] G. Comsa und R. David, Surf. Sci. Rep. 5, 145 (1985)
- [137] I. Kovács, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Adam Hilger, London (1969), S. 124
- [138] D. Ettinger, K. Honma, M. Keil und J. C. Polanyi, Chem. Phys. Lett. 87, 413 (1982)
- [139] J. M. Bowman, J. L. Gossage, Chem. Phys. Lett. 96, 481 (1983)
- [140] J. C. Polanyi und R. J. Wolf, J. Chem. Phys. 82, 1555 (1985)
- [141] J. C. Tully, Surf. Sci. 111, (1981) 461
- [142] P. J. Crutzen und F. Arnold, Nature 324, 651 (1986)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1986 bis Februar 1989 am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching unter der Leitung von Prof. Dr. K. L. Kompa angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. K. L. Kompa für die großzügige Unterstützung und Förderung der Arbeit und das entgegengebrachte Interesse;

Herrn Dr. J. Wanner für die zahlreichen intensiven Diskussionen, die große Anteilnahme am Fortgang der Experimente und die sorgfältige Korrektur des Manuskriptes;

Herrn Prof. X. K. Zeng und Herrn Prof. X. R. Chen (Institut für chemische Physik, Dalian, V. R. China) für die engagierte und angenehme Mitarbeit während ihres Gastaufenthaltes am MPQ;

Herrn Prof. J. Küppers und Herrn Dr. J. Häger für die hilfreichen Diskussionen über die Ergebnisse der Oberflächenexperimente;

Herrn Prof. J. Behm und seinem Mitarbeiter Herrn M. Wang für die STM-Aufnahmen;

Herrn Prof. W. Brenig und seinem Mitarbeiter Herrn S. Küchenhoff für Diskussionen zur Theorie;

Herrn Dr. T. Trickl und Herrn Dr. M. Trautmann für hilfreiche Tips aufgrund ihrer Erfahrungen an dem Experiment;

Herrn Dr. H.-G. Rubahn für die Bereitstellung zweier Skimmer;

Herrn A. Steyer für die schnelle und engagierte Hilfe beim Aufbau neuer Experimente und für die wertvolle technische Unterstützung während der Versuche;

Herrn G. Brandl für die Anfertigung der REM-Aufnahmen;

Herrn K. Därndl, Herrn L. Ertl und allen Mitarbeitern der Werkstatt für die sorgfältige und rasche Ausführung feinmechanischer Arbeiten;

Frau J. Pfister für die schnelle und exakte Ausführung der Tuschezeichnungen;

Allen Mitarbeitern der Abteilung Laserchemie, sowie der anderen Arbeitskreise des MPQ, die durch ihre Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit den Aufenthalt an diesem Institut angenehm gemacht haben.

Lebenslauf

17. 8. 1959 Geboren in München
- 9/65 - 7/69 Volksschule Ebenhausen
- 9/69 - 6/78 Neusprachliches Gymnasium, Icking
- 6/78 Abiturprüfung
- 11/78 Aufnahme des Studiums im Fach Chemie Diplom an der
Universität München
- 3/80 - 7/81 Zivildienst in einem Heim für schwer erziehbare Kinder, Dachau
- 5/81 Wiederaufnahme des Studiums
- 5/82 Diplomvorprüfung
- 7/84 Diplomhauptprüfung
- 10/84 - 10/85 Diplomarbeit am Lehrstuhl Prof. Ertl, Universität München;
Thema: "Untersuchung der Zersetzung von Ammoniak an Ni(110)
mittels hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie"
- 1/86 - 2/89 Dissertation am Max-Planck-Institut für Quantenoptik,
Garching, Abt. Laserchemie, Prof. Kompa

